

19 274

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



* 5 3 0 9 5 5 3 3 2 7 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

ESTUDIO DE LA FLOCULACION EN LA
FABRICACION DE PAPEL

M^a. ANGELES BLANCO SUAREZ

Abril 1994

Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta:

M^a ANGELES BLANCO SUAREZ

Título:

ESTUDIO DE LA FLOCULACION EN LA
FABRICACION DE PAPEL

Director:

JULIO TIJERO MIQUEL
Catedrático de Universidad

Abril, 1994

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas por iniciativa y bajo la dirección del Prof. Dr. D. Julio Tijero Miguel al cual quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su continua transmisión de saberes y conocimientos durante la realización de este trabajo. Asimismo, quiero expresarle mi gratitud por la constante dedicación en todas las fases, tanto de la investigación como de la elaboración de esta memoria.

Conste mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química y especialmente al Dr. D. Carlos Negro Álvarez por su estrecha colaboración y ayuda.

Agradezco al Instituto Papelero Español, especialmente al Dr. D. Pedro Barbadillo, y al Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias por permitirme disponer de los medios para la preparación de las materias primas y por su colaboración en la caracterización de las mismas.

Al TMO Centre for Paper and Board Research, y muy especialmente a D. Arie Hooimeijer, por los medios y conocimientos puestos a mi disposición para la realización del estudio de la evolución del proceso de floculación.

Al servicio de Asistencia Técnica a la Investigación, especialmente a D. Jesús Herrero por su colaboración en la construcción de los equipos.

Mi agradecimiento también a D^{ra}. M^{ra}. Concepción Monte, D. Enrique Acero, D. Ignacio Mateo, D^{ra}. M^{ra} Jesus Pérez y D. Ricardo Latorre por su cooperación en la realización de este trabajo.

A mi familia y amigos

INDICE GENERAL

	Pág
1.- Introducción.....	1
2.- Antecedentes.....	8
3.- Composición de las suspensiones de pasta de papel.....	21
3.1.- Fibras.....	22
3.2.- Finos.....	26
3.3.- Características de las fibras y finos importantes en la química del proceso de fabricación de papel.....	27
3.4.- Cargas.....	30
3.5.- Aditivos de retención, drenaje y floculación.....	36
3.5.1.- Floculantes inorgánicos.....	38
3.5.2.- Floculantes naturales.....	40
3.5.3.- Polímeros orgánicos sintéticos.....	41
3.5.4.- Modo de acción de los aditivos de retención.....	43
3.6.- Agua de proceso.....	48
4.- Comportamiento de las suspensiones durante la fabricación del papel.....	50
4.1.- Estudio de las propiedades eléctricas de las suspensiones de pasta de papel.....	53
4.1.1.- La doble capa eléctrica.....	56
4.1.1.1.- Distribución de las cargas en la doble capa eléctrica.....	57
4.1.1.2.- Distribución de los potenciales en la doble capa eléctrica.....	64
4.1.1.3.- Teoría electrocinética.....	70
4.1.1.4.- Sistemas de medida de la carga eléctrica de suspensiones de pasta....	85
4.2.- Condiciones de estabilidad de las suspensiones.....	93
4.3.- Mecanismo de desestabilización de las suspensiones....	98
4.4.- Propiedades reológicas de las suspensiones de pasta...	108
4.4.1.- Modelos reológicos.....	109
4.4.2.- Variables reológicas.....	116
4.4.3.- Características reológicas de las suspensiones	117
5.- Resultados y discusión.....	124
5.1.- Caracterización de las materias primas.....	125
5.1.1.- Caracterización de las pastas.....	126
5.1.1.1.- Estudio biométrico.....	126
5.1.1.2.- Estudio físico.....	131
5.1.1.3.- Estudio químico.....	135
5.1.2.- Selección y caracterización de la carga.....	136
5.1.3.- Selección y estudio de los floculantes.....	138
5.2.- Estudio de la evolución del proceso de floculación....	145
5.2.1.- Descripción de los equipos experimentales.....	146

	Pág
5.2.2.- Procedimiento experimental.....	157
5.2.3.- Optimización de la técnica de medida.....	158
5.2.4.- Consumo de polímero por diferentes tipos de suspensiones de pasta.....	166
5.2.5.- Optimización de la dosis de polímero.....	172
5.2.6.- Influencia de la conductividad en el consumo de polielectrolitos.....	170
5.3.- Estudio electrocinético.....	223
5.3.1.- Descripción de los equipos experimentales.....	224
5.3.1.1.- Métodos de microelectroforesis.....	226
5.3.1.2.- Métodos de transporte de materia.....	228
5.3.2.- Selección del método de medida.....	234
5.3.3.- Efecto de las características de las suspensiones de pasta.....	245
5.3.4.- Efecto del tipo de floculante.....	257
5.3.4.1.- Influencia de los distintos tipos de floculantes.....	258
5.3.4.2.- Influencia de la concentración salina.	268
5.4.- Estudio reológico.....	273
5.4.1.- Diseño del equipo experimental.....	273
5.4.2.- Calibración del viscosímetro.....	279
5.4.3.- Caracterización reológica de las suspensiones de pasta de papel.....	287
5.4.3.1.- Caracterización del comportamiento reológico de las suspensiones de pasta	287
5.4.3.2.- Influencia de las características de las suspensiones de pasta.....	302
5.4.3.3.- Influencia de los distintos tipos de floculantes.....	340
5.4.3.4.- Influencia de la salinidad.....	346
6.- Aplicación industrial.....	360
6.1.- Aplicación de los equipos experimentales.....	361
6.2.- Aplicación del estudio de los distintos floculantes...	362
6.3.- Aplicación de los estudios del aumento de la salinidad	362
6.4.- Control del proceso de floculación a escala industrial	362
7.- Conclusiones.....	369
8.- Bibliografía.....	376
Anexo 1. Índice de tablas.	
Anexo 2. Índice de figuras.	
Anexo 3. Nomenclatura.	
Anexo 4. Plano de la célula electroforética LR.	
Anexo 5. Plano de la célula electroforética EMTA.	
Anexo 6. Plano del viscosímetro.	

1.- INTRODUCCION

La fabricación del papel es una de las industrias que ha experimentado, en los últimos años, las mayores exigencias en calidad y en uniformidad de sus productos, en costes, en consumos energéticos e hídricos más reducidos y en contaminación ambiental cada vez menor.

Para alcanzar estos objetivos con métodos de fabricación que, en sus aspectos fundamentales, son iguales a los empleados hace décadas, es necesario mejorar todas y cada una de las etapas, mediante el control en línea del proceso.

En tanto las variables físicas y químicas, que admiten una medida directa, son fácilmente controlables con la tecnología actual, existen fenómenos físico-químicos complejos, de gran influencia sobre los factores de proceso citados anteriormente de calidad, consumo energético y vertidos hídricos, cuyo control se efectúa a través de las propiedades del producto acabado. Hay, por tanto, una considerable demora entre la medida de la propiedad en el papel final y las acciones de control que han de acometer los operadores que, además, dada la complejidad de este sistema, son iterativos: tras producirse una desviación en las propiedades finales del papel, o en el valor de los parámetros de operación que rigen estos fenómenos, la recuperación de los valores de los parámetros o de la calidad final del producto se alcanza en pasos sucesivos. Teniendo en cuenta la alta velocidad de fabricación, se producen importantes cantidades de papel fuera de las especificaciones o bien, hay en ese tiempo un aumento apreciable en el vertido de contaminantes o en el consumo energético.

La fabricación de papel, independientemente del tipo de máquina que se emplee, consiste en la formación de la hoja a partir de una suspensión diluida de pasta de papel. Para ello la suspensión se deposita en una tela o malla, con el fin de que los sólidos queden retenidos sobre la tela y el líquido drene a su través. Posteriormente, la hoja húmeda pasa a la sección de prensado y secado y, en algunos casos, a la sección de acabado.

La formación de la hoja puede ser, por tanto, considerada como el resultado de cinco etapas diferentes: dispersión de las fibras, filtración, consolidación, compactación y, finalmente, evaporación del agua en la zona de secado. En términos papeleros, se designa como formación la deposición homogénea de las fibras y cargas sobre la malla o tela. Así pues, una buena formación, supone una distribución homogénea de las fibras y las cargas.

Uno de los principales problemas existentes en la parte húmeda de la máquina de papel es la tendencia que presentan las suspensiones de pasta a formar redes tridimensionales estables o flóculos, por entrecruzamiento mecánico de las fibras.

La existencia de agregados de fibras incrementa la heterogeneidad de las suspensiones. La floculación tiene lugar en diversas fases de la fabricación del papel, siendo uno de los fenómenos mas importantes

en la parte húmeda de la máquina de papel. La influencia de este fenómeno se extiende a la formación de la hoja, retención y drenaje, resistencia inicial en húmedo y, por último, a la calidad final del papel. Asimismo, afecta a las aguas blancas y a la recuperación de fibras, finos o cargas por flotación o sedimentación.

Por lo tanto, el proceso de floculación afecta tanto a la fabricación como a la calidad final del papel tal y como se resume en la figura 1.1.

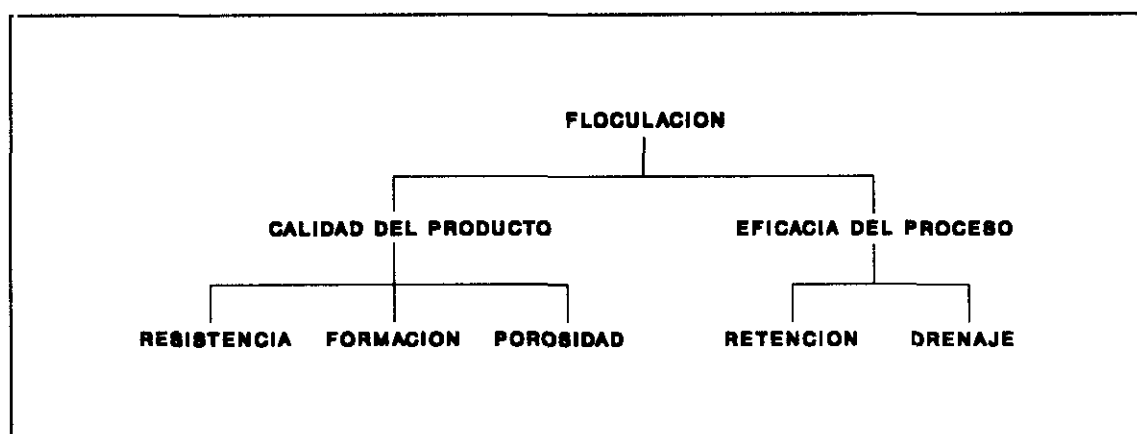


Figura 1.1.- Influencia de la floculación en la fabricación del papel.

La investigación que se presenta en esta memoria tiene como objetivo el estudio de los fenómenos físico-químicos que tienen lugar por interacción entre las fibras, finos y cargas inorgánicas y floculantes durante la formación del papel.

El proceso de floculación en la fabricación del papel consiste en la formación de agregados en suspensiones acuosas de las fibras, finos y cargas que, junto con los aditivos, constituyen la alimentación de la máquina de papel.

Si bien la presencia de flóculos es importante desde el punto de vista de la retención, su tamaño debe de estar controlado si se quiere conseguir una buena formación. Desde el punto de vista del mecanismo de floculación y de las fracciones de alimentación a la máquina que se ven más afectadas se pueden considerar, en términos generales, dos tipos de floculación:

- Floculación de las fibras.
- Floculación de finos y aditivos.

La floculación de las fibras se debe principalmente a procesos mecánicos, teniendo gran influencia sobre la uniformidad en la formación de la hoja. Sin embargo, la floculación de finos y aditivos, es el resultado de la interacción de las cargas eléctricas de las partículas en suspensión y de las fibras, por lo que influye principalmente sobre la retención. Por último, puede considerarse que la adhesión y oclusión de finos y aditivos en la red tridimensional formada por el entrecruzamiento de fibras, afecta fundamentalmente al drenaje. La floculación es, por tanto, una combinación de procesos físicos y químicos, como puede observarse en la figura 1.2.

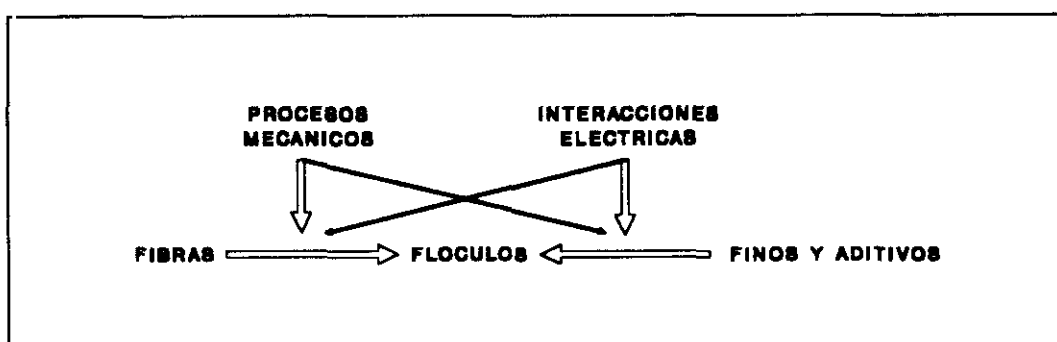


Figura 1.2.- Mecanismos de floculación.

Existen numerosas variables que afectan al estado de floculación de las suspensiones de las pastas de papel. Así por ejemplo, el grado de floculación es función de la longitud de las fibras, siendo esta influencia más acusada cuando aumenta la consistencia de la suspensión. Por otro lado, a partir de ciertos valores, la flexibilidad de las fibras disminuye la estabilidad de los flóculos formados por entrecruzamiento mecánico.

Otro tanto cabe señalar en relación a la naturaleza de la superficie de las fibras. Las propiedades superficiales de las fibras están determinadas por la materia prima (tipo de pasta, especie maderable empleada, proceso de fabricación, severidad de cocción, etc.) y por el grado de refino. El grado de refino tiene gran importancia en la floculación de finos y aditivos, ya que determina el grado de fibrilación (fibras secundarias o microfibras), así como el número, tipo y distribución de grupos funcionales cargados.

Las fuerzas de cizalla originadas en el seno de la suspensión, a lo largo de su evolución en la máquina de papel son el resultado de

la diferente velocidad de flujo entre las fibras y el agua. Cuando aumenta la turbulencia el grado de floculación disminuye hasta un mínimo. En este estado de mínima floculación los flóculos permanecen en equilibrio dinámico respecto a las fuerzas de cizalla. Si la turbulencia continua aumentando, se originan flóculos pequeños pero más densos, y aumenta nuevamente el grado de floculación. Una vez se alcanza un régimen de alta turbulencia, cuando ésta disminuye se puede llegar a producir la re-floculación de la pasta. Fijada una geometría del sistema de flujo, y para una determinada pasta, la velocidad a la que tiene lugar la refloculación depende de la consistencia. En presencia de aditivos, el efecto de las fuerzas de cizalla disminuye en general el tamaño del flóculo, rompiendo irreversiblemente los flóculos cuando se utilizan floculantes lineales de alto peso molecular.

El efecto de los aditivos es muy variado, según el producto químico utilizado, en algunos casos favorecen la floculación mientras que, por ejemplo, los aditivos que favorecen la formación, la reducen. Los agentes que mejoran la retención y el desgote, favorecen el grado de floculación y la estabilidad de los flóculos formados, modifican la carga eléctrica de la suspensión y la superficie de las fibras, favoreciendo la formación de enlaces.

La temperatura, el pH y la conductividad tienen efectos prácticamente despreciables en la floculación mecánica de las fibras, sin embargo, han de tenerse en cuenta cuando se considera la floculación de finos y aditivos, aunque es poca la información existente en la actualidad sobre este tema.

Por tanto, se puede considerar que el proceso de la floculación del papel depende de las características de las materias primas, de las propiedades físico-químicas de la suspensión y de los fenómenos de turbulencia originados por la máquina de papel. De este modo, dado el gran número de variables que intervienen en el proceso, el control del estado de floculación de las suspensiones de pasta durante la fabricación de papel es un tema muy complejo. Dicha complejidad se ve incrementada debido a las diferentes materias primas utilizadas en las distintas fábricas de papel, con tipos de máquinas, asimismo diferentes, que operan en condiciones muy variadas.

El presente trabajo tiene como objetivo realizar un estudio detallado de los fenómenos de floculación que tienen lugar en el proceso de fabricación de papel. Dicho estudio es la base para poder llegar a plantear, en un futuro, el control del estado de floculación, en línea, en una máquina de papel.

Para poder llegar a identificar y caracterizar los fenómenos mecánicos y químicos que tienen lugar durante la floculación de las suspensiones de pasta y establecer la influencia de las variables que los determinan se han establecido los siguientes objetivos parciales:

- Caracterización de las suspensiones de pasta de papel con el fin de establecer la influencia de las características de las fibras, cargas, agentes floculantes y condiciones de operación sobre los fenómenos de floculación que determinan los procesos de retención, drenaje y formación en la fabricación de papel. El estudio se ha llevado a cabo bajo los siguientes puntos de vista:
 - Físico.
 - Químico.
 - Electrocínético.
 - Mecanismo de floculación.
 - Reológico.
- Estudio de la influencia de la salinidad sobre los procesos de floculación, para ello se ha realizado un estudio del:
 - Consumo de floculantes.
 - Comportamiento electrocinético.
 - Comportamiento reológico.

en función de la concentración salina del medio.

El estudio realizado permite profundizar en los mecanismos de floculación que tienen lugar en la máquina de papel en función de las condiciones de operación y, por tanto, en la selección del tipo y dosis de floculante en función de los objetivos finales requeridos.

Asimismo, el estudio reológico realizado permitiría, una vez conocida la relación entre la formación y el índice de floculación de la suspensión y entre dicho índice y la viscosidad, establecer las

variables necesarias para su control en el caso de las suspensiones estudiadas y la determinación del grado de turbulencia necesario para la disgregación del entramado formado por las fibras. Dato que facilitaría la selección del actuador necesario para el control mecánico del proceso de floculación en línea.

2 . - ANTECEDENTES

El papel fue inventado en China por Ts'ai Lun, quien hizo artesanalmente el primer papel. La fabricación artesanal, hoja a hoja, tiene todavía una relativa importancia en algunos países Orientales, pero en Europa y América sólo se utiliza en casos muy concretos, generalmente para soporte de creaciones artísticas, debido a las propiedades especiales de textura, resistencia, etc, que presenta.

Con las salvedades mencionadas, el papel se fabrica en la actualidad a alta velocidad, en máquinas de papel integradas, las cuales se pueden clasificar dependiendo de la configuración de la parte húmeda que presentan: fourdiner, de doble tela, multitela y de cilindros.

Todas ellas constan de un sistema de distribución de las materias primas, de una tela de formación sobre la cual se forma la hoja de papel, de una sección de prensas, de una sección de secado final consistente en secadores por vapor y, en algunas ocasiones, de una sección de acabado y calandrado.

En la máquina de papel tienen lugar operaciones diferentes: dispersión de las fibras, filtración, consolidación, compactación y evaporación del agua en la zona de secado. Estas operaciones están relacionadas con las distintas secciones de la máquina de papel que son: la caja de alimentación, la mesa de formación, la zona de prensado, la zona de secado y la zona de acabado.

El proceso de fabricación de papel consiste en la formación de una hoja a partir de una suspensión diluida de pasta de papel. La suspensión se deposita sobre la tela de formación de tal manera que la mayor parte del agua drene a través de la tela. El drenaje se favorece mediante la aplicación de vacío, mientras que la fase sólida se consolida sobre la tela formando una hoja húmeda. Dicha hoja se transfiere a la sección de prensado donde continúa la pérdida del agua libre y la hoja es compactada. Posteriormente la hoja pasa a la sección de secado para eliminar el exceso de agua.

La consistencia inicial de la suspensión en la caja de alimentación suele ser del 0.2 al 1%, el papel pasa a la zona de prensas con una consistencia entre el 18 y el 23%, en esta zona de prensado se alcanza un 33-50% y, finalmente, después de la zona de secado se obtiene un 92-96%.

Las líneas de innovación tecnológica en la industria de fabricación del papel, se orientan hacia los siguientes puntos:

- El aumento de la velocidad de las máquinas de papel
- La tendencia a aumentar el grado de recirculado de las aguas blancas del proceso.
- El uso cada vez mayor de materiales no fibrosos.
- La reducción del gramaje del papel fabricado.
- El aumento en el uso de pastas mecánicas y químico-mecánicas.
- La tendencia hacia la fabricación del papel en medio alcalino.

En todos ellos, adquiere gran importancia el control de la retención, drenaje, floculación, formación de la hoja, formación de

depósitos y espumas, etc, y, por tanto la influencia de los fenómenos físico-químicos que se producen durante la fabricación está siendo objeto de numerosos estudios.

El contexto en que se centra la presente investigación, se comprende mejor si se parte de la descripción simplificada del funcionamiento de una máquina de papel:

- A lo largo de la línea de preparación, antes de entrar en la caja de alimentación de la máquina de papel, se mezclan los diferentes componentes de la suspensión acuosa fibras de celulosa, cargas y aditivos. Hay que tener en cuenta que las fibras celulósicas han sido sometidas previamente a un tratamiento de refino, que dependerá del tipo de fibras utilizadas (fibra larga, fibra corta) y del tipo de papel a fabricar.

- La suspensión obtenida en el tanque de mezcla llega, a través de la línea de preparación, a la caja de alimentación, donde existen unos dispositivos mecánicos que crean un estado de turbulencia que favorece la homogeneización de la suspensión de pasta, rompiendo los flóculos, para conseguir una buena formación.

- Posteriormente, se distribuye la suspensión sobre la tela a través de la rendija formada entre el distribuidor y una pieza superior, "labio", cuya posición es regulable verticalmente. La altura del labio determina la apertura de una rendija adecuada para la obtención del gramaje deseado, a partir de una determinada consistencia de alimentación, y con una velocidad de formación dadas. Las condiciones de salida, velocidad, geometría, etc, existentes en la rendija han de producir la turbulencia necesaria para mantener un grado adecuado de dispersión en las suspensiones de fibras, en relación al originado por los dispositivos mecánicos que actúan en el interior de la caja de alimentación.

- La suspensión de pasta depositada sobre la tela es sometida a diferentes fuerzas mecánicas originadas por el traqueo o desplazamiento transversal de la mesa de formación, los rodillos desgotadores, los foils, etc., con el fin de facilitar el drenaje

y favorecer la distribución uniforme de las fibras, evitando la refloculación, hasta alcanzar la consolidación de la hoja.

La parte de la máquina de papel comprendida entre la caja de alimentación y la sección de secado es también conocida como "wet-end". También se define como "wet-end" el proceso de formación de una hoja de papel húmeda en la mesa de formación a partir de una suspensión de pasta diluida que se distribuye sobre la tela desde la caja de alimentación.

La floculación por lo tanto se puede considerar un fenómeno que se produce como consecuencia de la tendencia de las fibras a formar agregados, cuando cesa o decrece la acción dispersante de los elementos mecánicos existentes a lo largo de las líneas de preparación y mezcla. El estado de floculación alcanzado en la mesa de formación es, en definitiva, el que determina las características finales de formación de la hoja de papel.

La figura 2.1 es un esquema de la parte húmeda de la máquina de papel donde se representan las principales variables que intervienen en el proceso.

Los primeros estudios llevados a cabo sobre el proceso de floculación en los procesos papeleros datan de finales de los años treinta (Moss L.A. y Bryant E.O., 1938; Woolwage J.L., a) 1939; Woolwage J.L., b) 1939). En estos trabajos se estudió la evolución de las fibras a través de tuberías de cristal mediante fotografías. Durante la Segunda Guerra Mundial prácticamente no hubo publicaciones en relación a este tema y no fue hasta la década de los cincuenta cuando recibió nuevamente atención. En estas investigaciones se considera que la floculación está causada por el entrecruzamiento mecánico de las fibras en suspensión. En la línea de floculación mecánica destacan los estudios que llevó a cabo Mason (Mason S.G., a) 1950; Mason S. G., b) 1950; Hubley C.E., y col., 1950; Mason S.G., a) 1954; Mason S. G., b) 1954; Robertson A. A. y Mason S.G., 1956; Robertson A. A. y Mason S. G., 1957).

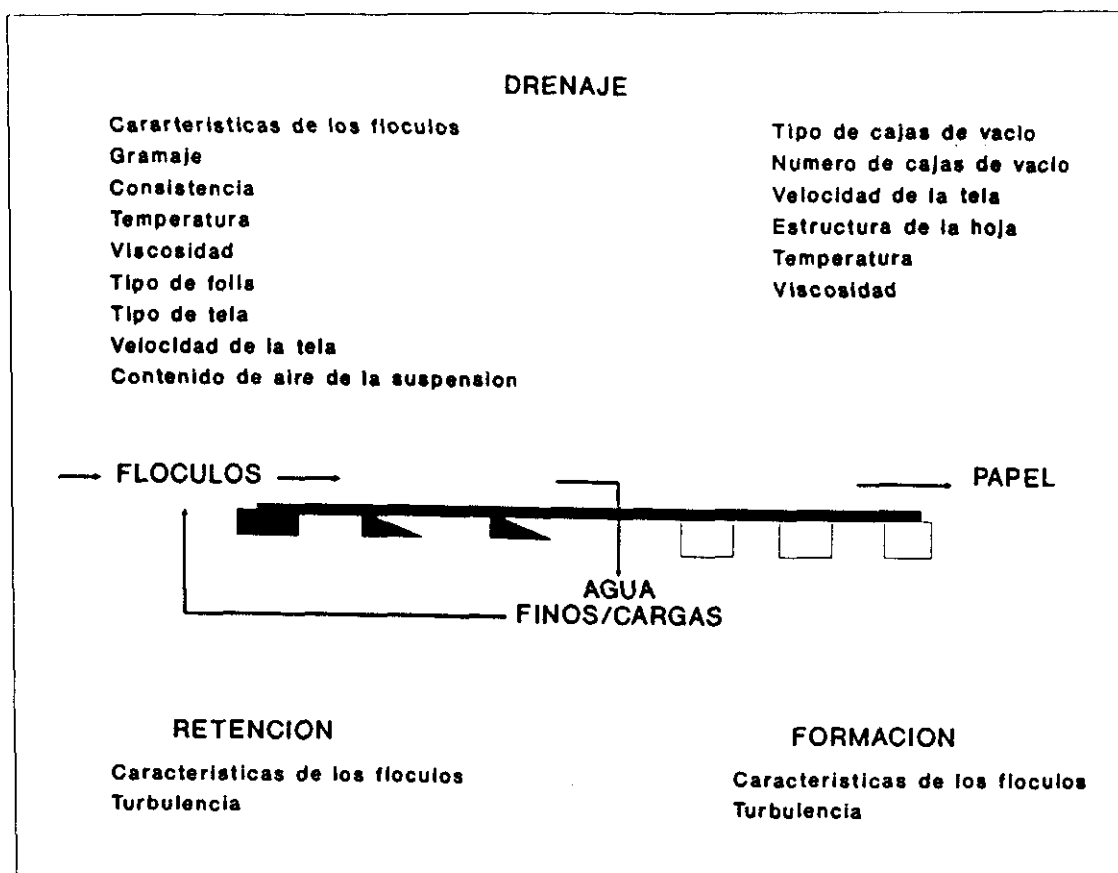


Figura 2.1.- Esquema de la parte húmeda de una máquina de papel.

Erspamer (1940) descubrió que el grado de floculación se podía aumentar por adición de pirofosfato a la suspensión de fibras. Los flóculos más grandes se forman en las proximidades del punto isoeléctrico, cuando la carga superficial de las fibras se anula. Aparentemente, la carga tenía gran influencia sobre el proceso de floculación por lo que también Mason emprendió una amplia investigación sobre la influencia de las cargas de las fibras (Mason S. G., 1950).

La influencia de las cargas en la floculación recibió un creciente interés a lo largo de los años 70, coincidiendo con el auge

de la físico-química de los coloides, debido a la existencia de equipos con los cuáles era relativamente fácil la medida de las cargas superficiales (medidores del potencial zeta), lo que hizo posible estudiar la influencia de las cargas sobre la floculación de los finos (Britt K., 1973, 1974, 1977 a) y b), 1979).

Britt, que desarrolla un amplio trabajo en este área, define con terminología propia, la floculación como la adhesión de cargas y finos a las fibras. Según esta definición hay una gran influencia de las cargas eléctricas. En consecuencia, los polielectrolitos y los polímeros cargados son esenciales en este proceso de floculación.

Así pues, se puede considerar la floculación como la interacción entre los finos, fibras y partículas, tendente a la formación de grupos más o menos definidos o consolidados. En tal sentido, de acuerdo con Britt cabe distinguir tres tipos de floculación:

- Floculación de fibras
- Floculación de cargas y finos
- Adhesión de cargas y finos a las fibras.

Cada uno de estos tipos de floculación es diferente tanto desde el punto de vista del mecanismo de floculación como de las consecuencias que produce en el proceso papelerero. La floculación de las fibras está causada principalmente por procesos mecánicos mientras que la floculación de cargas y finos se debe principalmente a procesos químicos coloidales. Por último, en la adherencia de cargas y finos a las fibras participan tanto fenómenos químicos como mecánicos.

La utilización de polímeros naturales modificados como goma de karaya diacetilada, pone de manifiesto la diferencia entre los dos mecanismos, por una parte la disolución de polímero aumenta la viscosidad del medio, y por tanto, se observa, en primer lugar un cambio en las características del flujo de la suspensión, que dificulta la formación de redes tridimensionales de fibras, por otra parte, se observa un aumento de las interacciones eléctricas que favorece la floculación de cargas minerales (Hubley C.E. y col., 1950).

Otros estudios (Hemstrom G., 1971; Miller C. y Kallmes O., 1978; Terpal S. y Renner K., 1979) muestran la influencia de la floculación en la formación. Se observa que la uniformidad de la hoja aumenta cuando

disminuyen el tamaño de los flóculos y su densidad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los flóculos pequeños son desfavorables para el drenaje (Urick J. M. y Fischer B. D., 1976).

La floculación de las fibras, considerada como el entrecruzamiento mecánico de las mismas, tiene gran influencia en la uniformidad del papel, pero prácticamente no influye en la retención de cargas y finos. Sin embargo, la floculación de las cargas y finos y su adhesión a las fibras, influye sobre el grado de retención sin afectar prácticamente a la formación de la hoja de papel. Por último, la oclusión de cargas y finos en la red tridimensional formada por las fibras afecta principalmente al drenaje.

La utilización de polielectrolitos catiónicos como aditivos, ha sido objeto de trabajos más recientes (Wagberg L. y Odberg L., 1989; Van de Steg H.G.M., 1989; Williams D.G., 1973; Roland A., 1987; Allen L.H. y Yaraskavitch I.M., 1991). En 1987 Linhart lleva a cabo un estudio sobre la floculación de una suspensión de pasta en función de la dosis de polietilenimina añadida con el fin de determinar la influencia de la floculación sobre el drenaje, la formación de la hoja y la porosidad de la misma. Si bien Linhart obtuvo buenas correlaciones para las condiciones ensayadas, no se realizaron estudios sobre la universalidad de dichas correlaciones a otras condiciones experimentales.

Existen numerosos estudios sobre la influencia de las fuerzas de cizalla sobre los flóculos formados (Thosp B.A y Reese R.A., 1985; Kallmes O.J. y Thorp B.A., 1983; Goossens J.W.S. y Luner P., 1976). Si bien es necesario un cierto grado de turbulencia, como se pone de manifiesto en el trabajo de Hubley ya citado, para favorecer la agregación de las partículas, un aumento considerable de la misma disminuye el grado de retención obtenido. En términos generales se puede decir que la sensibilidad de un flóculo a las fuerzas de cizalla es proporcional a su tamaño: El momento que actúa es mayor por serlo la diferencia de fuerzas de cizalla, para un gradiente de velocidad dado, y por ser mayor el brazo del momento.

Los flóculos formados por la adhesión de finos y cargas a las fibras son mas pequeños que los flóculos de fibras siendo necesario un grado de turbulencia más elevado para su ruptura. Esta diferencia de comportamiento tiene gran interés ya que permite, mediante el control de la turbulencia en la caja de alimentación, disminuir el tamaño de

los flóculos formados por entrecruzamiento de fibras mejorando el grado de formación sin disminuir el grado de retención.

Desde el punto de vista de la floculación química, existen numerosos estudios sobre los mecanismos de floculación en presencia de distintos tipos de aditivos, de cómo el grado de turbulencia afectará a dichos mecanismos y, por último, del estado de refloculación que se alcanza cuando las fuerzas de cizalla disminuyen. Cuando se emplean polímeros, dependiendo de su naturaleza, de su peso molecular y de su densidad de carga, la floculación se desarrolla con predominio de un determinado mecanismo, formándose flóculos de diferentes características (Walkush J.L. y Williams D.G., 1974; La Mer U.K. y Healy T.W., 1963).

De acuerdo al comportamiento de los flóculos bajo la acción de fuerzas de cizalla, Britt (1973) los clasificó en "hardflocs" o flóculos duros y "softflocs" o flóculos blandos. Los flóculos duros requieren altos niveles de turbulencia para ser rotos y una vez que se han dispersado la refloculación prácticamente no tiene lugar. Sin embargo los flóculos blandos son fáciles de romper pero una vez que cesan las fuerzas de cizalla se refloculan fácilmente.

En la tabla 2.1 se resumen las correlaciones cualitativas entre distintos aspectos de los flóculos y el proceso de producción.

Tabla 2.1.- Correlaciones cualitativas entre los flóculos y la fabricación de papel.

Influencia	Favorable	Desfavorable
A.- PROCESO		
Drenaje (foils)	Flóculos grandes	Flóculos pequeños
Drenaje (vacío)	Flóculos pequeños	Flóculos grandes
Drenaje (presión)	Flóculos blandos	Flóculos duros
Retención	Flóculos fibra-carga	Flóculos homogéneos
B.- PRODUCTO		
Formación	Flóculos pequeños	Flóculos grandes
Porosidad	Flóculos pequeños	Flóculos grandes
Resistencia	Flóculos pequeños	Flóculos grandes

Se observa que tanto en la calidad del papel, como en el drenaje y en la retención, influyen el grado de floculación de la suspensión de pasta y el tipo de flóculos formados. Por tanto el control del proceso de floculación permitiría mejorar la calidad del producto final

y tener un mejor control general sobre el proceso. En la tabla 2.2 se muestra de forma resumida las ventajas derivadas del control de la floculación.

Tabla 2.2.- Ventajas del control de la floculación.

A.- PRODUCTO <ul style="list-style-type: none"> - Mejor calidad general - Formación más homogénea - Mayor resistencia en húmedo: menos roturas en el papel
B.- PROCESO <ul style="list-style-type: none"> - Ahorro de aditivos - Ahorro de materias primas - Ahorro de energía - Aumento de la velocidad de la máquina
C.- MATERIAS PRIMAS <ul style="list-style-type: none"> - Posibilidad de usar materias primas más baratas

La figura 2.2 describe de forma simplificada las interacciones que tienen lugar en el proceso de floculación. Asimismo, en la parte superior del diagrama se muestran las diferentes variables que influyen sobre dicho proceso.

La floculación es un fenómeno complejo que se ve afectado por numerosas variables. Existe una extensa bibliografía dedicada al estudio de la influencia de algunas de estas variables. A continuación, se efectúa una revisión de los trabajos más relevantes.

Materias primas

Todos los autores coinciden en que el grado de floculación es proporcional a la longitud de las fibras. Jokinen (1985), por ejemplo, estableció que el cambio relativo en el grado de floculación es proporcional al cambio relativo en la longitud de las fibras. La constante de proporcionalidad es función de la consistencia. Así, por ejemplo, para una consistencia del 0,4 % el factor de proporcionalidad es 0,95, para una consistencia del 0,6 % es de 1,2 y para el 0,8 % es de 1,35.

La flexibilidad de las fibras tiene poca influencia sobre el grado de floculación, aunque afecta a la estabilidad de los flóculos

formados (Campbell W. B., 1946; Swerin A. y col., 1990). La estabilidad disminuye cuanto menor es la flexibilidad de las fibras.

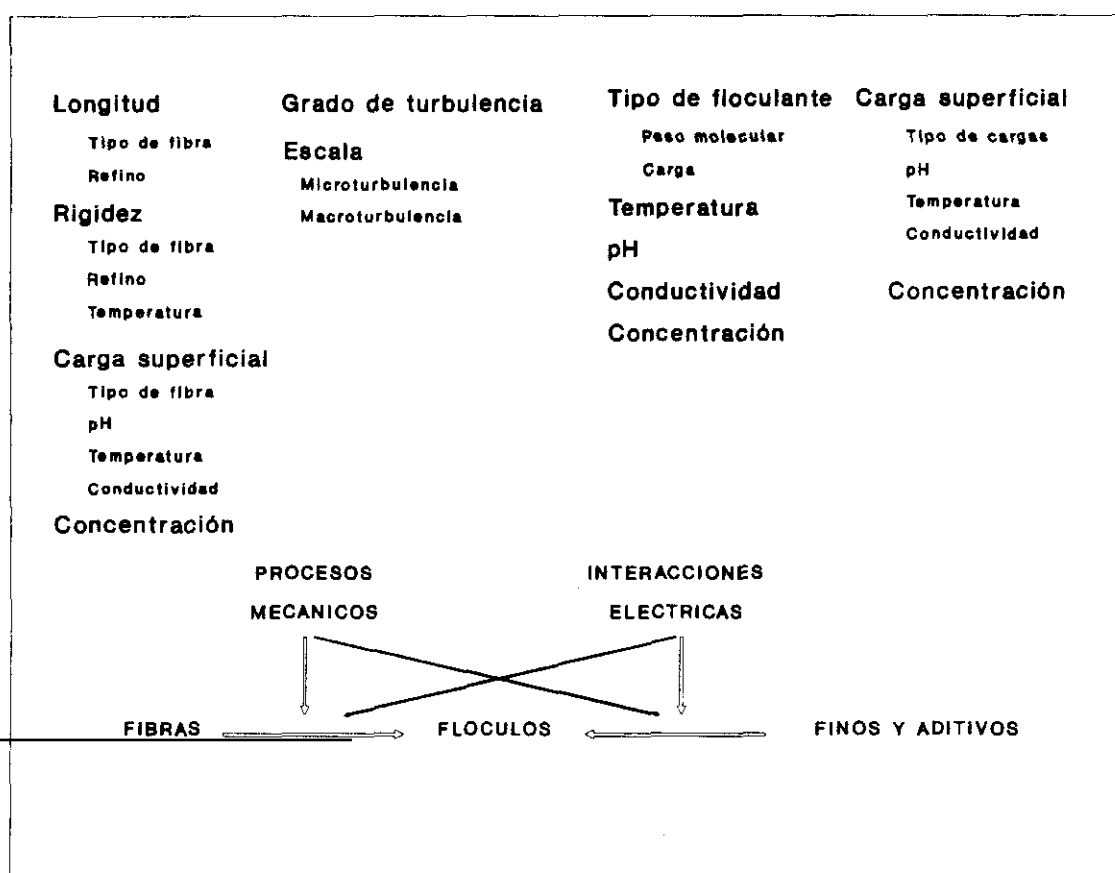


Figura 2.2.- Factores que afectan al proceso de floculación.

La naturaleza de la superficie de las fibras celulósicas adquiere gran importancia en la floculación de las cargas y finos. El número de grupos cargados así como la distribución de los mismos sobre la superficie de la fibra, es también de gran importancia en la floculación química. El desarrollo de microfibras (fibrilación) favorece las uniones entre fibras, aumentando la resistencia de la hoja.

Turbulencia

Las fuerzas de cizalla se generan debido al flujo del líquido. Resultan del gradiente de velocidad existente entre los distintos puntos del sistema durante el flujo del líquido. Cuando en el flujo existen un gran número de remolinos (alta turbulencia) el gradiente de velocidad, transversal o longitudinal, es elevado y por tanto, las fuerzas de cizalla son muy grandes.

El estudio de la influencia de las fuerzas de cizalla sobre el fenómeno de floculación ha sido el objetivo de los trabajos de Robertson y Mason (1956) en los que se pone de manifiesto su efecto tanto sobre la formación como sobre la rotura de los flóculos. En ausencia de turbulencia la suspensión de pasta flocula y sedimenta. El aumento de la turbulencia reduce el índice de floculación hasta un mínimo, a partir del cuál aumenta nuevamente debido a la formación de flóculos pequeños pero muy densos.

Kerekes (1985) diferenció dos tipos de flóculos de fibras, los "flóculos transitorios" que estaban presentes en el punto de mínima floculación, existiendo un equilibrio dinámico entre su formación y ruptura, como se observa en la figura 2.3, y los "flóculos coherentes" más pequeños y densos que aparecían si las fuerzas de cizalla continuaban aumentando (Steen M., 1989).

En la influencia de las fuerzas de cizalla sobre la floculación, no solamente es importante el grado de turbulencia existente, es decir, el número de remolinos existentes, sino también la escala de la turbulencia, es decir, el tamaño de los remolinos (Grundstrom K. J. y col. 1973). Remolinos pequeños, generan microturbulencias que favorecen la obtención de flóculos más pequeños. Por otro lado el tiempo durante el cuál la suspensión está sometida a la acción de las fuerzas de cizalla también afectará al grado de floculación (Kerekes R. J., 1983).

Una vez que la suspensión de pasta abandona el labio pasa a través de la zona de contracción de flujo y entra en la zona de menor turbulencia en la que se produce la refloculación. El tiempo de refloculación es inversamente proporcional a la consistencia.

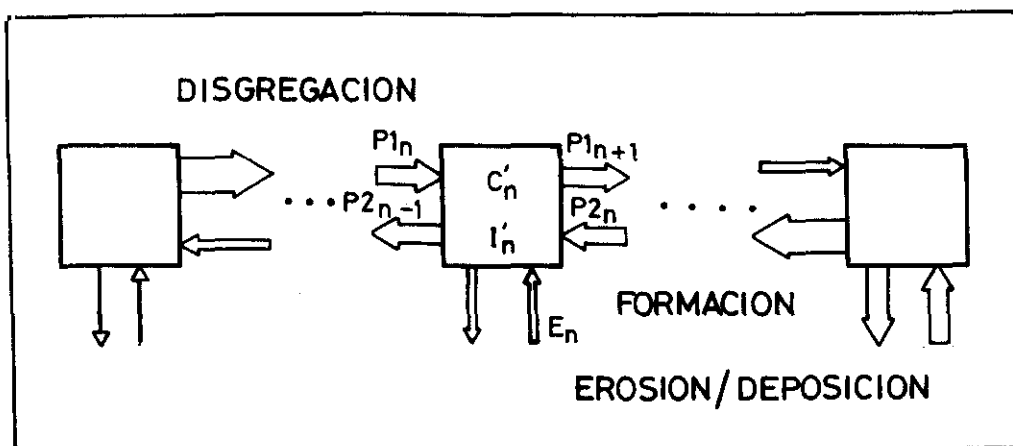


Figura 2.3.- Equilibrio dinámico entre los flóculos.

Las fuerzas de cizalla también tienen gran influencia sobre la floculación de cargas y finos. Cuando se utilizan floculantes lineales de alto peso molecular, los flóculos formados son difíciles de romper, pero una vez rotos difícilmente vuelven a reflocular. Sin embargo, en presencia de floculantes de bajo peso molecular y alta densidad de carga la ruptura de los flóculos es reversible.

Uno de los problemas en el estudio de la influencia de la turbulencia sobre el grado de floculación es la determinación del carácter de la turbulencia generada, dicho problema aumenta en un medio tan heterogéneo como las suspensiones de pasta. Artículos recientes describen el modelo de flujo de suspensiones de fibras de vidrio a través de una tubería usando un anemómetro de efecto Doppler de laser (LDA), sin embargo no ha resultado posible la determinación del modelo de flujo de suspensiones de fibras celulósicas (Steen M., 1989).

Efecto de los aditivos

Los aditivos de formación se usan para disminuir el grado de floculación en las suspensiones de pasta, especialmente en las de fibra larga. Este efecto se puede producir usando ciertos tipos de polisacáridos (Roos A. J., 1958) o poliacrilamidas aniónicas de alto peso molecular (Wasser R. B., 1978) que aumentan la viscosidad del medio, debido a lo cuál, se produce la reducción del tamaño de los remolinos del flujo.

Los aditivos de retención y drenaje favorecen la formación de flóculos de cargas y finos. Sin embargo a dosis normales de poliacrilamida catiónica se produce también un aumento del 3 al 4% en el grado de floculación de las fibras con respecto a la situación sin dicho aditivo (Jokinen O. y Ebeling K., 1985). Otros polímeros tales como la polietilenimida y otros sistemas dobles (catiónicos + aniónicos) también influyen sobre el tamaño de los flóculos de fibras. Este efecto es incluso mayor si se utiliza un exceso de agente de retención o drenaje (Dobbins R. J., 1978).

Los agentes de retención y drenaje no sólo causan una mayor tendencia de las fibras a flocular sino que también favorecen la estabilidad de los flóculos (Muhler K. y col. 1988). Esto es debido a que las fuerzas que mantienen las fibras unidas aumentan en presencia de este tipo de aditivos. El efecto de estos aditivos sobre la retención y el drenaje no sólo se debe a la formación de flóculos mayores sino también a cambios en la superficie hidrodinámica de la fibra que favorece la retención de cargas y finos (Urick J. M. y Fischer B. D., 1976).

Temperatura, pH y conductividad

La temperatura tiene poca influencia sobre la floculación de las fibras. Jokinen no encontró ninguna influencia en el rango de 18 °C a 35 °C. En el rango de pH 4 a pH 11 la influencia de la acidez es también baja (Jokinen O. y Ebeling K., 1985). Asimismo, King obtuvo que la cantidad de polielectrolito necesaria a pH 5 y a pH 9 es la misma (King C. A., Williams D.G., 1975).

Sin embargo, la influencia de la temperatura, pH y conductividad sobre el efecto de los polímeros es importante con respecto a la floculación de cargas y finos (Ampulski R.S. y Naal C.W., 1989; Nordholm S. y col., 1993; Lindström T. y Kolman M., 1982; Scallan A.H. y Grignon J., 1979; Sondell L. y Lumer P., 1974; Jayme G. y Buttel H., 1966).

3.- COMPOSICION DE LAS SUSPENSIONES DE PASTA DE PAPEL

Una suspensión de pasta de papel está constituida principalmente por fibras, finos, pigmentos y cargas, aditivos para mejorar el proceso de fabricación, aditivos para mejorar las propiedades finales del papel, etc. y su composición dependerá principalmente del tipo de papel que se desee fabricar. Al estudiar el comportamiento de las suspensiones también es necesario considerar la calidad del agua de proceso utilizada puesto que influye sobre la disolución de los aditivos, la hidratación y fibrilación de las fibras durante el refino, las interacciones químicas, etc. Asimismo, sería necesario considerar el grado de recirculación de las aguas blancas con el fin de considerar el efecto de sustancias, generalmente de naturaleza aniónica, que se disuelven a lo largo del proceso, cuya acumulación llega a interferir con la acción posterior de los aditivos químicos, sin embargo este tipo de sustancias queda fuera de nuestra investigación.

A continuación se va a hacer un breve resumen sobre el comportamiento de las fibras, finos, cargas y aditivos de retención que son los que van a constituir la suspensión de pasta de nuestro sistema.

3.1.- FIBRAS

Una discusión detallada de las propiedades de las fibras utilizadas para la fabricación de papel se sale de los objetivos del presente trabajo, por lo que el estudio se va a centrar en la morfología y en las propiedades químicas de las fibras que tienen un papel importante en la química del proceso papelerero.

Las características morfológicas más importantes de las fibras son la longitud y el diámetro. Las fibras de coníferas son fibras largas, de 3 a 5 mm, lo cuál contribuye a la gran tendencia que presentan este tipo de fibras a flocular cuando se encuentran suspendidas en agua. Su diámetro se encuentra comprendido entre 20 y 50 μm por lo que entran dentro del rango de las partículas coloidales, aspecto importante en el estudio de las características superficiales de las fibras.

Las fibras de frondosas son fibras más cortas, presentan una longitud de 1 a 2 mm, pero todavía tienen una gran tendencia a flocular. Su diámetro, de 10 a 40 μm también entra dentro del rango de las partículas coloidales. A diferencia de las fibras de coníferas las de frondosas tienen un alto contenido en constituyentes no fibrosos. Entre estos constituyentes se incluyen segmentos de vasos y de la pared celular que afectan tanto a la fabricación del papel como a las propiedades finales de la hoja. El mayor efecto de los constituyentes no fibrosos lo ejercen los finos primarios, tema que se tratará en el siguiente apartado.

Muchas de las propiedades de las fibras y finos son debidas a su composición química. Las pastas de fibras de madera contienen celulosa, hemicelulosa y lignina dispuestas en una mezcla compleja en la pared celular. Asimismo, después del proceso de separación de las fibras a partir de la madera pueden permanecer compuestos orgánicos, como la esencia de trementina, resinas solubles (sobre todo en álcalis), almidones, azúcares, materiales grasos y sustancias extractivas que no han sido totalmente eliminados durante la fabricación de la pasta y que van a influir considerablemente sobre el proceso de fabricación del papel. Las cantidades relativas de estos compuestos en la madera son: 40-50% de celulosa, 20-30% de hemicelulosa, 20-30% de lignina y 1-10% de compuestos extractivos.

La figura 3.1.1 muestra un corte transversal de la madera mostrando la disposición de las fibras así como las distintas capas que forman una fibra.

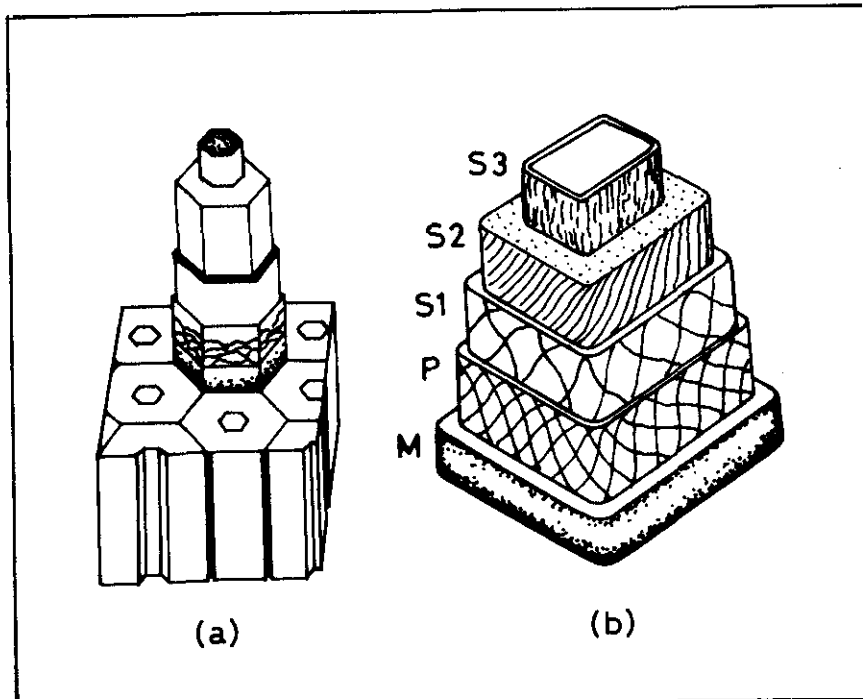


Figura 3.1.1

- a) Sección transversal de la madera mostrando la disposición de fibras.
 - b) Sección transversal de una fibra mostrando su estructura.
- M: laminilla media
 P: capa primaria
 S1: capa secundaria primera
 S2: capa secundaria segunda
 S3: capa secundaria tercera
 L: lumen

La composición química varía desde la superficie de la fibra hacia el centro, así el contenido en celulosa aumenta desde un 0% hasta el 55%. El contenido de hemicelulosa va desde un 10 a un 40%, y el contenido en lignina disminuye desde el 90 al 5%. De este modo las características químicas de la superficie de una fibra depende del proceso de tratamiento químico y/o mecánico al que se haya sometido.

Algunos de los procesos de obtención de las pastas pueden romper la estructura de la pared exterior y las propiedades químicas que predominan son las de la capa S2. Sin embargo, los procesos mecánicos o los químicos ligeros dejan una gran parte de la capa primaria intacta, la cuál controla las propiedades superficiales de las fibras.

Las cadenas de celulosa existentes en la superficie de las fibras contienen grupos hidroxilo que participan en la formación de puentes fibra-fibra en el papel. Los grupos hidroxilo celulósicos tanto de la superficie de las fibras como del interior de la pared celular también interaccionan con el agua y tienen gran influencia en el fenómeno de hinchamiento de las fibras asociado al proceso de refino.

El contenido en hemicelulosa también influye en el hinchamiento de las fibras durante el refino debido a las grandes interacciones que presenta con el agua, lo cual favorecerá la formación de puentes fibra-fibra en la hoja de papel.

La lignina residual influye negativamente sobre la capacidad de las fibras para formar puentes entre fibras, inhibe el hinchamiento de las fibras en agua y contribuye a la formación de una voluminosa torta sobre la máquina de papel.

Por último, la presencia de sustancias extractivas (ácidos resínicos, esteroides, ácidos grasos libres, etc.) es en todos los casos negativa, ya que contribuyen a la formación de espumas, depósitos, pérdidas de resistencia, desencolado y en definitiva a la peor calidad del papel.

Los procesos de fabricación de las pastas de papel modifican los compuestos químicos de las fibras de madera de forma diversa dependiendo del tipo de proceso seleccionado. Los procesos mecánicos producen pocos cambios químicos en las fibras, de tal forma que la composición superficial y su comportamiento químico dependerá del grado de ruptura estructural que se alcance durante el tratamiento mecánico. Las células de la pared interior de las fibras de celulosa son inaccesibles y por lo tanto, las fibras mecánicas no van a hincharse considerablemente durante su dispersión en agua y su refino.

Los procesos químicos de fabricación de las pastas producen cambios estructurales y químicos en las fibras. Los cambios estructurales favorecen la disolución de la lignina y hemicelulosa de la pared interna de las fibras, las cuales llegan a ser accesibles al agua y otros agentes del proceso. También se producen modificaciones químicas de los constituyentes de la pared celular. Por ejemplo, la celulosa puede ser degradada por reacciones de hidrólisis y oxidación

produciéndose cadenas poliméricas de menor peso molecular y que contienen grupos carboxilo y carbonilo, cuya influencia en el proceso veremos posteriormente.

La hemicelulosa, a su vez, es disuelta, deacetilada e hidrolizada durante el proceso de obtención de la pasta. En este tipo de procesos la mayoría de las sustancias extractivas pueden ser recuperadas, lo cual es importante debido a su valor económico, sin embargo la fracción no recuperada entra dentro del proceso papelerero originando numerosos problemas. Por último, durante el tratamiento químico la mayor parte de la lignina se disuelve. La lignina remanente presenta grupos oxidados en mayor o menor extensión dependiendo del proceso de obtención de la pasta.

El proceso de refino de las fibras celulósicas permite una degradación mecánica de las fibras y un cambio en su estructura por lo que es importante tener en cuenta el efecto que se produce en la fabricación del papel. Como resultado de la fibrilación interna y externa tiene lugar un aumento de la superficie de las fibras. Asimismo, el corte de las fibras afecta a la distribución en la longitud de las fibras y al contenido en finos.

De forma general, los efectos producidos durante el refino se pueden dividir en efectos primarios y secundarios. Los efectos primarios son aquellos que permiten distinguir una fibra refinada de otra sin refinar. Los efectos secundarios incluyen todos los cambios que se producen en el comportamiento de la pasta y que difícilmente pueden ser relacionados con cambios individuales en las fibras (Mohlin V.B. y Miller J., 1992; Jorma J., 1992).

Los efectos primarios producen cambios en el volumen específico, superficie específica y flexibilidad de las fibras, sin embargo no afectan a su densidad. Dentro de estos efectos cabe destacar:

- *Fibrilación interna.* Se produce por la ruptura de puentes de hidrógeno dentro de la propia fibra. Aumenta la flexibilidad de la fibra y la posibilidad de contacto y formación de puentes de hidrógeno con otras fibras.

- *Fibrilación externa.* Las fuerzas de cizalla ejercidas sobre la superficie de las fibras durante el refino produce la fibrilación de las células externas. Favorece la flexibilidad y la formación de puentes con otras fibras.
- *Formación de finos.* Se produce un aumento en el contenido en finos que son restos de la pared celular primaria destruida mediante el refino. Los finos tienen una gran influencia sobre el drenaje. Su influencia sobre las propiedades mecánicas del papel difieren de acuerdo con el tipo de refino, tipo de pasta, tamaño de las partículas y fracción de finos producida.
- *Corte de las fibras.* El efecto de corte depende principalmente del tipo de refino utilizado. Existen refinados cortantes y engrasantes. En estos últimos el efecto cortante es muy pequeño.

La resistencia a fluir que presenta una suspensión depende de los efectos primarios producidos por el refino, de tal forma que pueden originarse efectos opuestos por condiciones de refino diferentes o bien, con iguales condiciones de refino sobre diferentes tipos de pasta. El efecto de acortamiento de las fibras por el refino reduce la viscosidad pero hay que considerar otros factores, ya que el hinchamiento producido durante el refino tiende a aumentar la resistencia al flujo. También se han de considerar las interacciones entre las fibras, incluso a bajas concentraciones, y la compresibilidad de las redes tridimensionales que forman.

3.2.- **FINOS**

La mayoría de las pastas papeleras contienen trozos pequeños de fibras denominados finos. La definición de finos es arbitraria y depende de los diferentes autores. Por ejemplo, Jaycock (Jaycock M.J., 1978) define los finos como toda materia soluble o coloidal presente en la suspensión de pasta. Otros autores definen los finos como todo material que pasa a través de una malla de 60-mesh (Hinton A. J. y Quinn M., 1964). Más recientemente se han definido los finos como aquella parte de la suspensión que pasa a través de una malla de 75 μm (200 mesh) (Britt K.W. y Unbehend J. E., 1976; Htun A. J., y Ruvo A., 1978).

Los finos tienen una morfología muy variada, si bien a menudo presentan forma alargada, son material fibrilar, generalmente semicristalino, con una anchura de 0,1 a 0,5 μm y una longitud que puede alcanzar varias decenas de micrometros. Aunque la mayor proporción de finos se origina en el proceso de obtención de la pasta, o en su refino, los finos también pueden estar presentes de forma natural, especialmente en las fibras de frondosas, donde pequeñas partículas de forma rectangular, que son restos de parénquima y de la pared celular, están presentes en cantidad considerable. De acuerdo con la bibliografía es posible llevar a cabo la clasificación de los finos de la siguiente manera (Scott W.E., 1992):

- Finos primarios: Finos que están presentes de forma natural en las pastas de fibra de madera, estos incluyen parénquima y fragmentos de vasos celulares.
- Finos secundarios: Finos generados durante el refino de la pasta, suelen ser por tanto partículas fibrilares alargadas junto con trozos de las diferentes capas de la pared celular.
- Finos terciarios: Finos que se generan durante el flujo del material no retenido en la mesa de formación pasando a formar parte del sistema de aguas blancas alrededor de la máquina de papel. Se pueden generar debido a la turbulencia creada por las bombas, la agitación de los tanques, etc. Este tipo de finos también tiene su origen en el fraccionamiento de la pasta que tiene lugar en la tela durante la formación de la hoja.

Existen numerosos autores que afirman que los finos presentan las mismas propiedades químicas que las fibras en sistemas binarios fibra/agua. Sin embargo no es este el caso que se produce en las fábricas de papel, donde la pasta es un sistema muy complejo y heterogéneo, en el que se producen numerosas interacciones que determinan las propiedades finales del sistema.

3.3.- CARACTERISTICAS DE LAS FIBRAS Y FINOS IMPORTANTES EN LA QUIMICA DEL PROCESO DE FABRICACION DE PAPEL

Los fenómenos químicos de la fabricación del papel relacionados con las fibras y los finos están, a su vez, directamente relacionados

con sus propiedades superficiales y con la química coloidal. Sus características más importantes son: la capacidad de adsorción, la capacidad de hinchamiento y las propiedades de intercambio de iones con el medio. Estas características están controladas por el área superficial, la carga superficial, y la composición química superficial de las fibras y finos.

Cuando el agua es absorbida durante el refinado de las fibras, la superficie interna y externa de las fibras aumenta. Al mismo tiempo la estructura interna de las fibras cambia, así como sus propiedades mecánicas y químicas. La afinidad de las fibras por el agua depende de la capacidad de las unidades de glucosa para formar puentes de hidrógeno. Esta facilidad de la celulosa para formar puentes de hidrógeno depende de las sustancias hidrofílicas que contenga.

El agua absorbida puede estar directamente unida a los grupos hidrofílicos pero también puede unirse indirectamente a través de puentes de hidrógeno entre distintas moléculas de agua como se muestra en la figura 3.3.1 Por lo tanto, el agua unida indirectamente es más fácil de eliminar. Cuanto menor es el contenido en agua más difícil es su eliminación, ya que afectaría a la primera capa monomolecular que está unida por puentes de hidrógeno a los grupos hidroxilo de la celulosa y, por tanto, fuertemente adsorbida y de muy difícil eliminación.

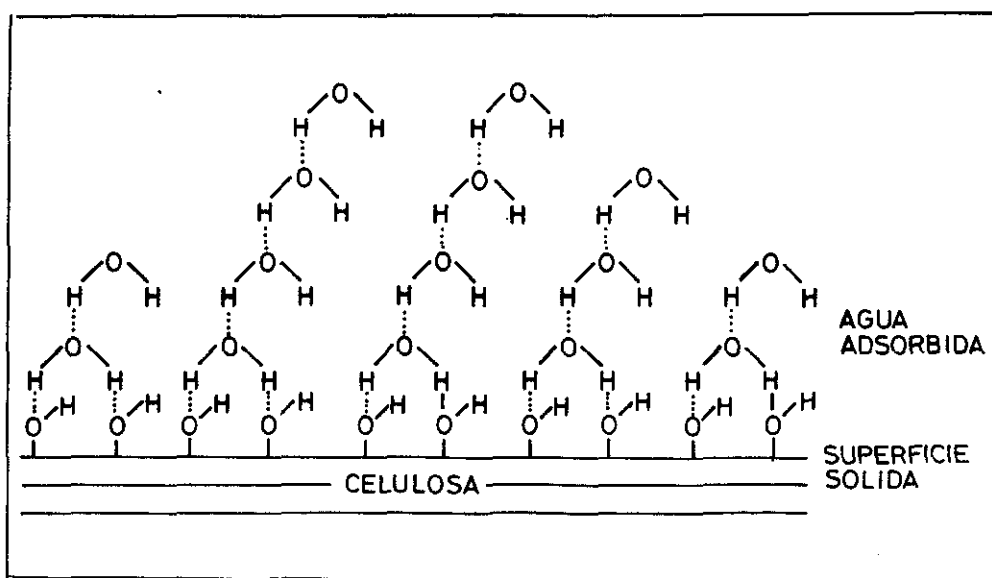


Figura 3.3.1.- Unión de las moléculas de agua a la celulosa.

Cuando el espesor de la capa de moléculas de agua aumenta, el tamaño de los poros en las fibras también aumenta debido al hinchamiento de la celulosa. Lo cuál favorece la penetración de más agua. A altas presiones de vapor este agua se condensa gradualmente en los capilares formados en el interior de las fibras. La figura 3.3.2 representa los lugares en los que se encuentra presente el agua en una suspensión de fibras.

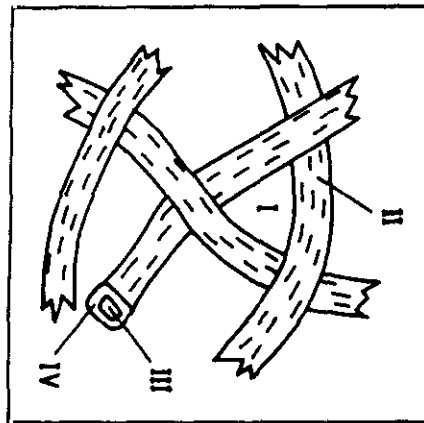


Figura 3.3.2.- Presencia del agua en un sistema fibroso.

Debido al pequeño tamaño de las partículas, los finos tienen un área muy grande por unidad de peso. Marton (Marton J., y Marton T., 1976) afirma que la superficie específica de los finos es de 5 a 8 veces mayor que la de las fibras, por lo que la función de los finos en la química de la fabricación del papel es fundamental.

Por otro lado, los finos también tienen una mayor influencia sobre el drenaje en la mesa de formación debido a su alta capacidad de retención de agua de 2 a 3 veces mayor que la de las fibras, lo cuál hace que el comportamiento de los finos sea en ciertos aspectos similar al de un gel (Htun, 1978).

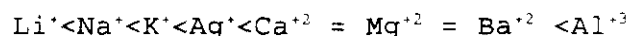
A su vez, la retención de los finos durante la formación de la hoja es importante debido a su contribución a mejorar algunas propiedades finales del papel, como su resistencia. Asimismo, esta retención disminuye el coste de producción puesto que los finos pueden llegar a representar un 40-60% de la pasta (Marton J., 1980; Marton J., y Marton T., 1982).

La carga superficial de las fibras y finos es función de su composición química superficial, de su estado de ionización, y de la naturaleza y cantidad de sustancias adicionales que se hayan adsorbido sobre su superficie. En el caso mas sencillo de una suspensión de fibras en agua desionizada, las fibras y finos tendrán una carga negativa debido a la ionización de los grupos carboxilo superficiales asociados a la hemicelulosa, a la celulosa y a la lignina oxidada. Si el pH es menor de 4,7 la mayor parte de los grupos carboxilo toman un protón y la carga de la suspensión disminuye hasta ser prácticamente nula. Si por el contrario el pH aumenta 7-8, la carga superficial se incrementa considerablemente. Este proceso puede ser estudiado a través del potencial zeta o de la velocidad electroforética de la suspensión.

Las suspensiones de pasta de papel son sistemas complejos y la presencia de sustancias ajenas a las fibras es inevitable, existiendo nuevas interacciones iónicas y no iónicas. En la mayoría de los casos las sustancias ajenas a las fibras tienen naturaleza aniónica, causando un aumento en la carga inicial de las suspensiones.

En el caso de sales disueltas, se produce un intercambio de iones que va a afectar a muchos de los fenómenos papeleros, entre los cuales destacan: las propiedades eléctricas y electrocinéticas, la adsorción de colorantes, de aluminio, de polielectrolitos y de agentes de encolado, así como a la floculación de fibras y finos.

La atracción de las fibras de la pasta por distintos iones sigue el siguiente orden:



De este modo el aluminio se une con mayor fuerza a las fibras que el calcio, el cuál a su vez se une más fuertemente que el sodio. El poder de neutralización de los cationes sigue un orden similar, por lo que es posible la neutralización de la carga de las suspensiones, con sales inorgánicas, bajo determinadas condiciones.

3.4.- CARGAS

Por definición los pigmentos o cargas minerales son sólidos colorantes insolubles que se añaden a las suspensiones de pasta con dos

objetivos: mejorar las propiedades ópticas o físicas de las hojas de papel, como por ejemplo opacidad, blancura, lisura, propiedades de impresión, etc; y disminuir los costes de producción al sustituir a las fibras.

De este modo, las cargas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos:

- **Cargas comunes:** Se usan generalmente en concentraciones superiores al 10% en peso en la hoja. Para estas cargas existe un compromiso entre los aspectos económicos y las expectativas de mejora de las propiedades de las hojas por unidad de peso de carga usada.
- **Cargas especiales:** En la industria papelera, son aquellas que se usan en concentraciones menores al 10% e incluso al 5% en la hoja. En este caso su importancia radica en la mejora de una determinada propiedad de la hoja, en general se utilizan para mejorar propiedades ópticas o de impresión dependiendo del uso del papel fabricado.

También existen algunas desventajas asociadas al uso de cargas. El efecto de las cargas sobre las propiedades mecánicas del papel depende de la distribución de dichas cargas dentro de la estructura tridimensional formada por las fibras, de forma general, se puede decir que el papel formado es menos resistente, si bien esto se puede mejorar con la adición posterior de almidones. Un aumento de las cargas produce no sólo una disminución de la resistencia del papel sino que aumenta la tendencia a que se forme polvillo durante la impresión debido a la existencia de un menor número de fibras por unidad de gramaje y un menor número de uniones fibra-fibra en la hoja de papel. El aumento de la proporción de cargas también acelera el desgaste de la tela en la mesa de formación y de los platos de impresión. Por otro lado aumentará la densidad del papel formado y el contenido en sólidos en la corriente de las aguas blancas.

Si bien en el presente trabajo las cargas y pigmentos se van a considerar conjuntamente dentro de la denominación de cargas, "cargas" a veces se define como un mineral, más barato que las fibras de celulosa, que se pueda usar como materia prima en la fabricación del

papel, mientras que pigmento es un material, generalmente más caro que las fibras, que se incorpora con la finalidad específica de mejorar alguna propiedad óptica del papel. Entre las cargas naturales se encuentran: arcillas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), talco ($3\text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), carbonato cálcico (CaCO_3), mica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y entre los pigmentos: óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO_2), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$, cristalino) aluminosilicatos de calcio y sodio, sulfato de bario (BaSO_4), pigmentos plásticos, etc.

Entre las propiedades ideales que son deseables para una carga destacan:

- ser químicamente inertes e insolubles.
- presentar una alta retención en la máquina de papel, con el fin de tener las menores pérdidas posibles. Sin embargo, la retención también depende del tipo de aditivo de retención usado.
- dar un grado de blancura máximo.
- tener una densidad baja, no presentar componentes abrasivos, coloreados o iones metálicos.
- tener un tamaño de partícula cercano a 0,2-0,3 mm. Algunas cargas como el dióxido de titanio cumplen esta especificación si bien el tamaño de las cargas es normalmente mucho mayor, debido principalmente a los costes de molienda.
- tener un índice de refracción muy alto para producir un máximo de opacidad. Destacan en esta propiedad el óxido de zinc y el dióxido de titanio.
- tener un bajo precio.

No existe ninguna carga o pigmento que cumpla todas estas especificaciones, por lo que el número de cargas usadas en la fabricación del papel, no es muy elevado. La tabla 3.4.1 muestra el uso de las cargas más habituales en distintos tipos de papel.

Tabla 3.4.1.- Uso de cargas en distintos tipos de papel

Tipo de papel	Contenido	Tipo de carga
Papel de periódico	0-10%	arcillas, talco, pigmentos especiales.
Papel de revistas	20-30%	arcillas, talco.
Papel de escritura	0-25%	arcillas, talco, CaCO_3 , TiO_2
Papel de envolver	0-10%	arcillas, talco, CaCO_3 , TiO_2

La presencia de cargas en las suspensiones de pasta de papel es importante al estudiar la química del papel ya que afecta al fenómeno de retención, a la interacción entre los distintos componentes de la suspensión, y al efecto de los aditivos utilizados en la parte húmeda de la máquina de papel. Desde este punto de vista las propiedades más importantes de las cargas son:

- tamaño y forma de las partícula,
- grado de agregación y estructura porosa,
- superficie específica,
- carga superficial
- composición química.

El problema que presentan las partículas de carga no retenidas en la tela de formación es que van a las aguas blancas con el resultado de aumentar el porcentaje de partículas finas, cuando estas aguas se recirculan a la caja de alimentación de la máquina de papel.

Este problema podría evitarse favoreciendo la agregación de las cargas con el fin de incrementar su retención en el primer paso a través de la tela si bien en este caso se produciría una disminución de la opacidad. Por lo tanto es necesario llegar a una solución de compromiso alcanzando la opacidad requerida con el máximo posible de retención usando la mínima cantidad de cargas.

La forma de las partículas de las cargas es importante desde el punto de vista del calandrado, brillo, velocidad de secado, etc, si bien este tema queda fuera de los objetivos de la investigación.

El área superficial de las partículas empleadas como cargas es inversamente proporcional a su tamaño, de tal forma que a mayor área superficial se obtiene una peor retención. Por otro lado, este área superficial influye también en la química del papel, debido a su relación con la capacidad de adsorción de las partículas. Si se comparan las cargas con las fibras, se aprecia, que debido al menor tamaño de aquellas, su área superficial es mucho mayor, de tal forma que la capacidad de adsorción de aditivos por unidad de peso de carga es, asimismo, mucho mayor que la de las fibras.

La carga superficial de las cargas minerales suele ser negativa, salvo que la invierta la presencia de otras sustancias. La carga de estas partículas depende del pH del medio, de la presencia de sales inorgánicas solubles, de la presencia de polielectrolitos, de la incorporación de grupos cargados a su superficie cuando son fabricados, etc. Por ajuste de su carga superficial se puede llegar a modificar el grado de dispersión o agregación de un sistema de cargas minerales, por lo cual, puede interferir en los procesos químicos papeleros.

Con el fin de mejorar las propiedades ópticas del papel se utilizan cargas bien dispersas para lo cual es conveniente el empleo de dispersantes que interfieren en la retención en el primer paso por la máquina de papel. Cuando se emplean dispersantes, las partículas son estabilizadas en suspensión y muestran poca tendencia hacia la formación de agregados. Para evitarlo, durante la fabricación del papel se neutralizan las cargas originadas por los dispersantes sobre las sustancias minerales con sales de aluminio o con otros aditivos de retención, que producen la agregación de las partículas y la formación de flóculos fibra-carga (Allen L.H., 1980; Weigl J. y col., 1986; Linhart F. y col., 1987; Caulkins D. y Wildman J., 1988; Weigl J. y col., 1990).

Por otro lado, los agentes dispersantes de las cargas minerales pueden interaccionar con los agentes de retención del sistema reduciendo su eficacia.

En la tabla 3.4.2 se recogen datos del potencial zeta medio de las fibras y de distintos tipos de cargas. Los datos han sido tomados de la literatura y se refieren a materiales dispersos en agua destilada, sin la adición de polielectrolitos. En ocasiones, se ajusta la fuerza iónica o el pH, con sales, ácidos o bases inorgánicas. (Hall

E.S.J., 1965; Le Bell J. y col. 1974; Boluck M. Y. and Van de Ven T.G.M., 1990; Jaycock M.J. y col., 1975; Siffer B. y Fimbel P., 1984; Sanders M. y Schaefer J.H., 1988; Davidson R.W., 1984; Weigl J., y col. 1989; Alince B., y Lepoutre P., 1983; Stark H. y Eichinger R., 1984).

Tabla 3.4.2.- Potencial zeta de fibras y cargas.

Material	Condiciones de medida	pH	PZ (mV)
Fibras	Agua destilada + H ₂ SO ₄ ó NaOH	4	- 15
		6	- 25
		8	- 30
Kaolín	20 ppm, 10 ⁻³ moldm ⁻³ NaCl	5	- 20
		7	- 30
TiO ₂	Agua destilada + H ₂ SO ₄ ó NaOH	4	- 9
		6	- 28
Anastasa	Agua destilada	6	- 48
Rutilo	Agua destilada + H ₂ SO ₄ ó NaOH	4	+25
		6	+ 4
CaCO ₃			
Creta	200 ppm, agua destilada	-	- 20
Mármol	200 ppm agua destilada	-	0
PCC	1000 ppm, agua destilada+10ppm Ca ²⁺	-	+ 12
Sílice	Agua destilada	5	- 40
Talco	Agua destilada + H ₂ SO ₄ ó NaOH	4	-10
		6	-20

En la tabla 3.4.3 se recogen datos bibliográficos de medidas de potencial de cargas minerales en condiciones semejantes a las de las fábricas de papel (Allince B., 1987; Fimbel P. y Siffert B., 1986; Jaycock M.J. y Pearson J.L., 1975). Las medidas del potencial zeta de las partículas de carga en presencia de fibras indica que la adsorción de iones, polielectrolitos o material coloidal de las suspensiones hace que el potencial zeta sea semejante al de las fibras.

Tabla 3.3 Efecto de la presencia de electrolitos y polielectrolitos sobre el potencial zeta de las cargas.

Carga	Condiciones de medida	PZ (mV)
Kaolín	Finos a pH 6	- 15
	0,5% PEI sobre la carga a pH 6	+ 22
	$0,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ lignosulfato sódico a pH 6	- 35
	$0,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 6	+ 15
Dióxido de titanio	Finos a pH 6	- 15
	Finos + $7 \cdot 10^{-6} \text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 6	+ 5
	1% PEI sobre la carga a pH 6	0
Carbonato cálcico	NaTPP $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	- 28

Respecto a la composición química de las cargas minerales, la mayor parte de los pigmentos son inertes, en cuanto a reacciones de hidrólisis bajo las condiciones normales de fabricación de papel, con excepción del carbonato cálcico, el cuál no puede ser usado en la fabricación ácida. La tendencia actual en la fabricación del papel, es la utilización de procesos neutros o alcalinos, debido, entre otras razones, a las ventajas que supone la utilización del carbonato cálcico como carga.

3.5.- ADITIVOS DE RETENCION, DRENAJE Y FLOCULACION

El proceso de formación de la hoja de papel puede ser comparado con un proceso de filtración donde la tela de la mesa de formación, actúa como un filtro continuo que retiene una fracción de los sólidos que forman la alimentación de la máquina de papel.

Los sólidos no retenidos drenan a través de la tela, junto con la mayor parte del agua, pasando a formar las aguas blancas. La eliminación de agua debe de estar suficientemente avanzada para que el papel recién formado que abandona la tela no se rompa al pasar la hoja a la sección de prensa y secado. El grado de eliminación de agua de la hoja durante su formación, es decir el grado de drenaje, determina la velocidad máxima a la que puede operar esta sección de la máquina de papel.

Es importante distinguir entre la retención del sistema y la retención en la tela. La retención del sistema es la proporción de cualquier componente de la suspensión de pasta que se lleva a la máquina, que está presente en la hoja continua que abandona la máquina. La retención en la tela es la proporción de alguno de los componentes de la suspensión de pasta depositada sobre la tela que queda retenida en la banda continua de papel. En un sistema cerrado, que contiene una gran cantidad de finos, la retención del sistema es elevada, independientemente de que la retención sobre la tela sea normalmente baja.

En los principios de la fabricación del papel en continuo, prácticamente no se hacía nada para provocar la floculación de las fibras, finos y cargas durante la fabricación, más tarde, se comenzó a añadir el aluminio necesario para el encolado. Sin embargo, en la actualidad, debido a la utilización de máquinas de papel de alta velocidad, en las que los agregados de partículas o fibras están sometidas a altas fuerzas de cizalla, se hace necesario el uso de aditivos de retención que produzcan flóculos más fuertes que los originados con el sulfato de aluminio.

Desde que LaMer y colaboradores descubrieron que con bajas dosis de polímeros se podía mejorar la floculación de finos, se adoptó este procedimiento en la industria del papel, siendo común desde entonces el uso de polielectrolitos como aditivos de retención (Smellie R.H., y LaMer V.K., 1958; Healy T.W. y LaMer V. K., 1962).

Los floculantes pueden clasificarse de distintas maneras, según se considere su carga, su naturaleza química, su modo de acción y su función (Oliver R.W., 1963; Caribañó J., 1983; Kevin J., 1992).

De acuerdo con su naturaleza química los floculantes se agrupan en tres grandes categorías:

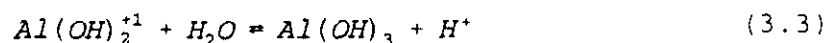
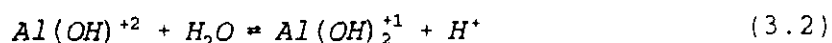
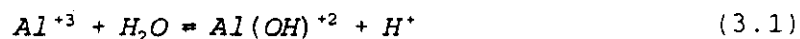
- sustancias inorgánicas o electrolitos.
- productos naturales y sus derivados.
- polímeros orgánicos sintéticos o polielectrolitos.

3.5.1.- FLOCULANTES INORGANICOS

Este grupo incluye los denominados electrolitos cuyo objeto es disminuir el potencial electrocinético de las partículas en suspensión. Por su función, también se les denomina coagulantes. Su acción depende del pH del medio produciendo flóculos pequeños, rígidos, compactos, con una alta resistencia a la compresión, por lo que las velocidades de sedimentación de las suspensiones tratadas con estos agentes son bajas.

Estos floculantes presentan la ventaja de ser más baratos, si bien es necesario emplear dosis comparativamente elevadas para conseguir resultados semejantes a los obtenidos con los floculantes orgánicos.

Los electrolitos más utilizados en la fabricación del papel son los derivados del aluminio (Isolati A., 1984; Gerischer G. y col., 1985; Arnson T.R. y Stratton R.A., 1983). La química del aluminio es compleja y en las condiciones del medio en que se fabrica el papel puede tener lugar la presencia de numerosas especies. La química del aluminio en la fabricación del papel ha sido ampliamente descrita por Arnson (Arnson T.R., 1982). Los compuestos de aluminio se pueden hidrolizar en agua originando diversas especies:



también hay que tener en cuenta la presencia de otras especies dependiendo del pH, tal y como se muestra en la figura 3.5.1.

Arnson demostró que el intervalo de pH en donde las fibras adsorben la mayor cantidad de aluminio es de 5,25-6,25, como se observa en la figura 3.5.2.

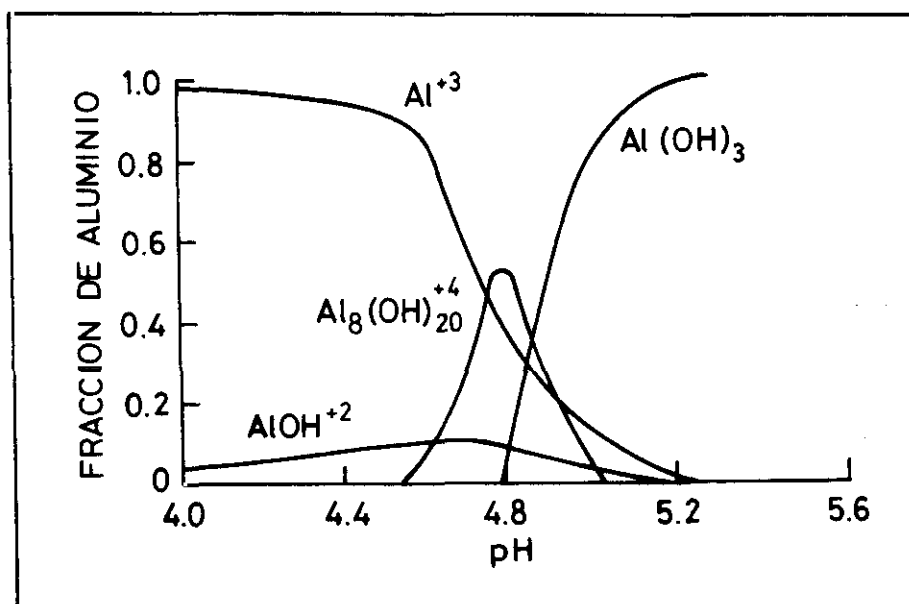


Figura 3.5.1.- Influencia del pH sobre el equilibrio de las especies de aluminio presentes en una disolución de concentración $2,5 \cdot 10^{-4}$ M.

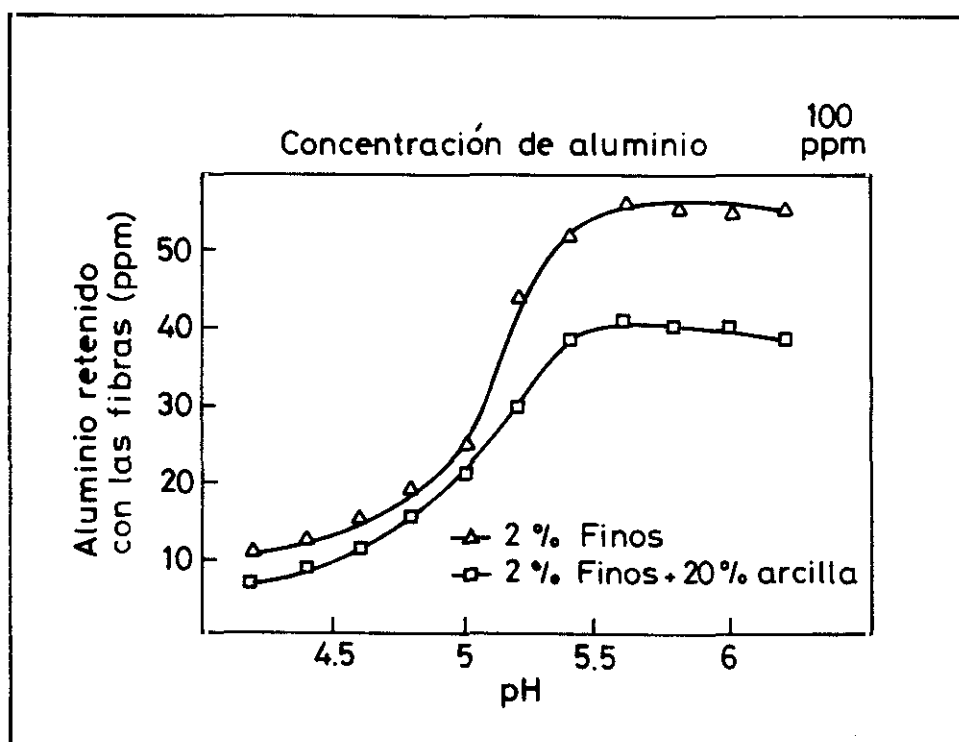


Figura 3.5.2.- Adsorción del aluminio por las fibras en función del pH y del contenido de finos. (Arnson T.R., 1982).

Posteriormente se han empleado los policloruros de aluminio, introducidos en Japón, como alternativa más eficaz a otros compuestos de aluminio.

3.5.2.- FLOCULANTES NATURALES

Son compuestos orgánicos formados por polisacáridos, cuyos principales representantes son el almidón o sus derivados y las gomas vegetales. El mecanismo por el cual actúan es el de enlace de hidrógeno.

El almidón presenta dos formas asociadas: la amilosa, que es un polímero lineal soluble en agua, y la amilopectina que está ampliamente ramificada y es insoluble en agua (figura 3.5.3).

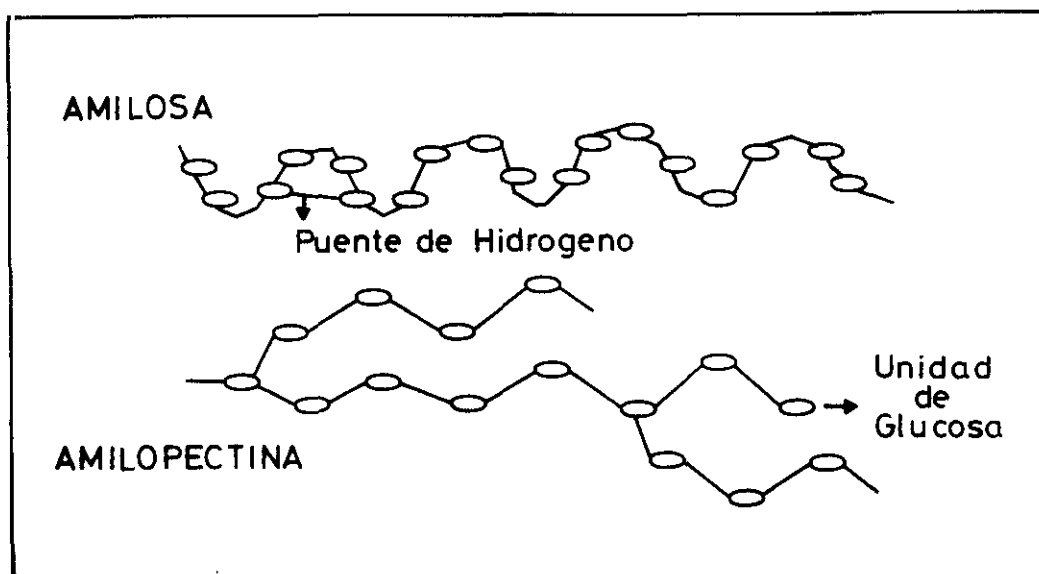


Figura 3.5.3.- Estructura molecular de la amilosa y de la amilopectina.

Los aditivos naturales se usan principalmente para mejorar la resistencia del papel en seco, sin embargo los derivados catiónicos del almidón se pueden usar para mejorar la retención y el drenaje. Estos productos son adsorbidos por las fibras, finos y cargas, alcanzándose niveles de retención del aditivo muy altos (Marton J., 1980 y 1983).

3.5.3.- POLIMEROS ORGANICOS SINTETICOS

Los floculantes sintéticos son polímeros lineales de elevado peso molecular, solubles en agua, eficaces a concentraciones muy pequeñas. Poseen grupos activos, distribuidos a lo largo de sus cadenas. Se seleccionan para que estos grupos presenten gran afinidad por las superficies sólidas de las partículas del sistema. Producen flóculos muy coherentes, poco rígidos que presentan altas velocidades de sedimentación.

El principal mecanismo de floculación de estos agentes es la unión de partículas mediante la cadena polimérica, mecanismo conocido como formación de puentes, aunque otros mecanismos también contribuyen a la floculación. La reducción del potencial zeta mediante la adsorción de iones de polímero sobre la superficie cargada no se considera como mecanismo principal de floculación puesto que, en determinados casos, suspensiones cargadas negativamente pueden ser floculadas con floculantes aniónicos.

Los polielectrolitos participan de las características de electrolitos simples, tales como cargas eléctricas o grupos, capaces de ionizarse, cuyas cargas dependen del pH del medio.

Se pueden distinguir tres tipos principales de floculantes sintéticos: no iónicos, iónicos o polielectrolitos, y copolímeros. Entre los floculantes sintéticos no iónicos se encuentran, casi exclusivamente, las poliacrilamidas obtenidas por polimerización de la acrilamida en presencia de catalizadores de oxidación-reducción o de iniciadores de cadenas.

A partir de una cadena de poliacrilamida se puede obtener un polímero catiónico o aniónico tal y como se observa en la figura 3.5.4.

Los polielectrolitos aniónicos están representados por:

- Poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas
- Acidos poliacrílicos
- Poliacrilonitrilos hidrolizados
- Acidos poliestirenos sulfónicos
- Acidos polivinilsulfónicos

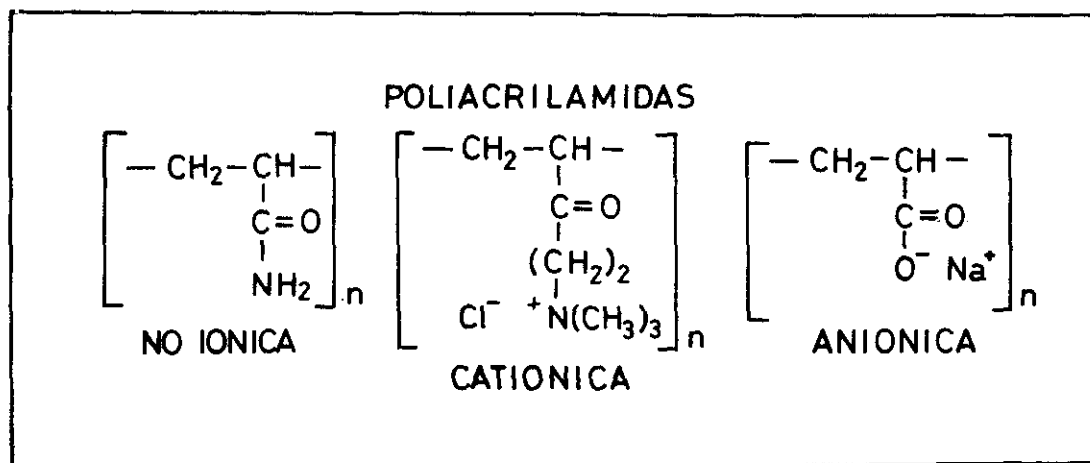


Figura 3.5.4.- Estructura química de las poliacrilamidas.

Entre los polielectrolitos catiónicos destacan:

- Poliacrilamida parcialmente sustituida con grupos amonio cuaternario
- Polietileniminas
- Polivinilaminas
- Polivinilpiridinas

El efecto de las acrilamidas catiónicas se ve afectado por las sustancias presentes en la suspensión y, en especial por los compuestos aniónicos que pueden interferir en la adsorción de la poliacrilamida por las fibras, finos y cargas, que disminuyen su eficacia (Hendrickson E.R. y Neuman R.D., 1985). En este caso las poliacrilamidas aniónicas pueden llegar a ser más eficaces que las catiónicas (Reynolds J.F. y Ryan R.F., 1957; Swift A.M., 1957; Bikales N. y Bikales N.M., 1973; Volk H. y col 1980).

Las polietileniminas son polímeros con una longitud de cadena menor que la mayoría de las poliacrilamidas pero con una mayor densidad de carga catiónica (Neimo L., 1984; Seagusa T. y col., 1972; Tanaka y col., 1983). Sin embargo, la cationicidad del polímero disminuye al aumentar el pH debido a que los átomos de nitrógeno están formando estructuras secundarias y terciarias, tal y como se observa en la figura 3.5.5

(Horn D. 1980; Wilfinger H., 1948; Wilfinger H. y Auhorn W., 1968; Poschmann F.J., 1968; Dick C.R. y Ham G.E., 1970). En el caso de las poliacrilamidas los átomos de nitrógeno son cuaternarios y por lo tanto prácticamente no se ven afectados por cambios del pH.

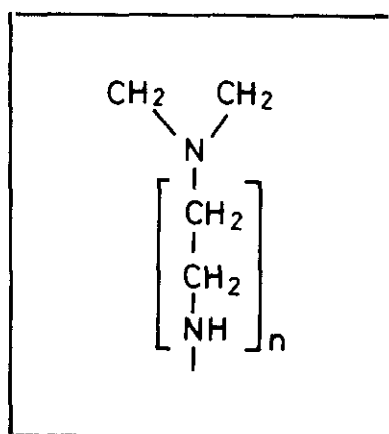


Figura 3.5.5.- Estructura de la polietileimina.

Los copolímeros se obtienen por copolimerización directa de mezclas de monómeros, o mediante modificación subsecuente de un homopolímero. Entre estos se encuentran:

- Copolímero estireno-ácido maleico
- Copolímero ácido acrílico- ácido maleico
- Copolímero éter vinilmetílico-ácido maleico
- Copolímero acetato de vinilo-anhídrido maleico.

3.5.4.- MODO DE ACCION DE LOS ADITIVOS DE RETENCION

Los aditivos de retención pueden interaccionar con los diferentes componentes de las suspensiones de pastas controlando el nivel de floculación de las distintas fracciones de la suspensión de pasta durante la formación de la hoja.

La figura 3.5.6 representa, esquemáticamente, las posibles interacciones entre los aditivos de retención iónicos y los distintos componentes de la suspensión de pasta. Los polielectrolitos catiónicos

se adsorben directamente sobre las superficies cargadas negativamente, mientras que los polímeros aniónicos tienen que ser inducidos, para ser adsorbidos, por iones metálicos polivalentes o polielectrolitos catiónicos. Una vez que se ha completado el estado de adsorción elemental, se pueden producir cambios en la conformación de las moléculas adsorbidas formándose estructuras específicas de la capa adsorbida, las cuáles dan lugar a diferentes mecanismos de floculación.

La cinética de estos procesos y la conformación final de las moléculas de polielectrolito están determinadas por la densidad de carga y el peso molecular del polímero, y por la densidad de carga y morfología de la superficie adsorbente.

Las partículas presentes en la suspensión pueden dar lugar a distintas interacciones, formándose en ocasiones complejos que pueden presentar la ventaja de inducir a la adsorción de contraiones o la desventaja de disminuir la eficacia del polímero.

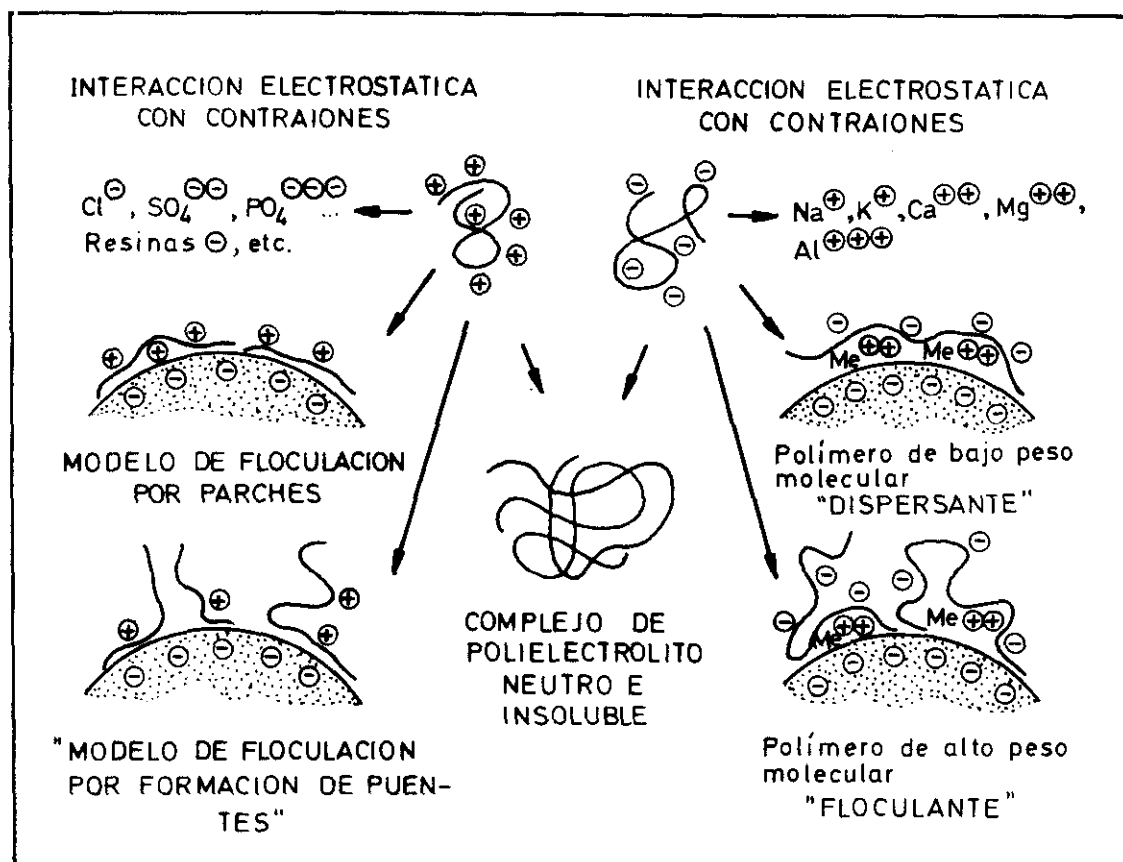


Figura 3.5.6.- Modos de interacción de los aditivos de retención iónicos.

En los estudios de adsorción de agentes de retención iónicos sobre distintos tipos de fibras de celulosa se observa que la adsorción disminuye cuando el peso molecular y/o la densidad de carga de la molécula aumentan (Horn D. y Goethals E.J., 1980; Horn D., 1978; Lindström T. y Söremark C., 1976; Horn D. y Melzer J., 1977; Kindler W. A. y Swanson J.W., 1971; Alince B. y Robertson A.A., 1974).

Una explicación de la disminución de cantidad de polímero absorbido al aumentar su peso molecular, se basa en la naturaleza porosa de las fibras que limita el acceso de las moléculas grandes a la superficie interna de los poros. Las fuerzas repulsivas intermoleculares e intramoleculares hacen que las moléculas de polímero ocupen una mayor área superficial cuando aumenta su densidad de carga superficial, lo cual produce una disminución en la cantidad de polímero absorbido sobre las fibras.

Cuando las variaciones de la densidad de carga se deben a cambios en el pH de la suspensión, el fenómeno de adsorción se ve afectado tanto por los cambios en la densidad de carga de las partículas en suspensión como por el cambio en la fuerza iónica del medio dispersante. Los resultados finales de estos cambios son complejos y sólo se pueden determinar de forma experimental (Lindström T. y Wagberg L., 1983; Tanaka H. y col., 1979; Evers O.A. y col., 1989).

Los estudios electrocinéticos llevados a cabo por numerosos autores (Horn D. y Melzer J., 1975; Onabe F., 1979; Melzer J., 1972) muestran que la carga negativa inicial de las suspensiones de pasta disminuye al aumentar la dosis de polímero catiónico. La cantidad de aditivo requerido para alcanzar el punto isoeléctrico se puede definir como la demanda catiónica y es específica para cada tipo pasta (Lindström T. and col., 1974; Strazdins E., 1974).

Si se añade una cantidad de aditivo mayor, la suspensión pasará a estar cargada positivamente. Las determinaciones electrocinéticas permiten, por tanto, determinar las dosis óptimas de aditivos desde el punto de vista de neutralización de la carga eléctrica. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que no siempre es necesario neutralizar la carga de la suspensión para que se produzca la floculación, ya que depende de los mecanismos de floculación que predominen y, por lo tanto, del tipo de polímero añadido (Strazdins E.,

1972; Moore E.E., 1975; Anderson R. y Penniman J.G., 1974).

En la figura 3.5.7 se representa esquemáticamente los efectos electrocinéticos y los modelos de floculación de una suspensión de pasta, expuesta a la acción de dos tipos de aditivos de retención diferentes. En los modelos de floculación se pone de manifiesto las diferencias entre los mecanismos por los cuales los polímeros inducen a la floculación. En un caso se produce una floculación por formación de parches (Healy T.W. y LaMer V.K., 1962; Pelton R.H. y Allen L.H., 1983) mientras que en el otro se produce por formación de puentes (Kasper D.R. 1971; Gregory J., 1973; Goossens J.W.S. y Luner, P., 1976).

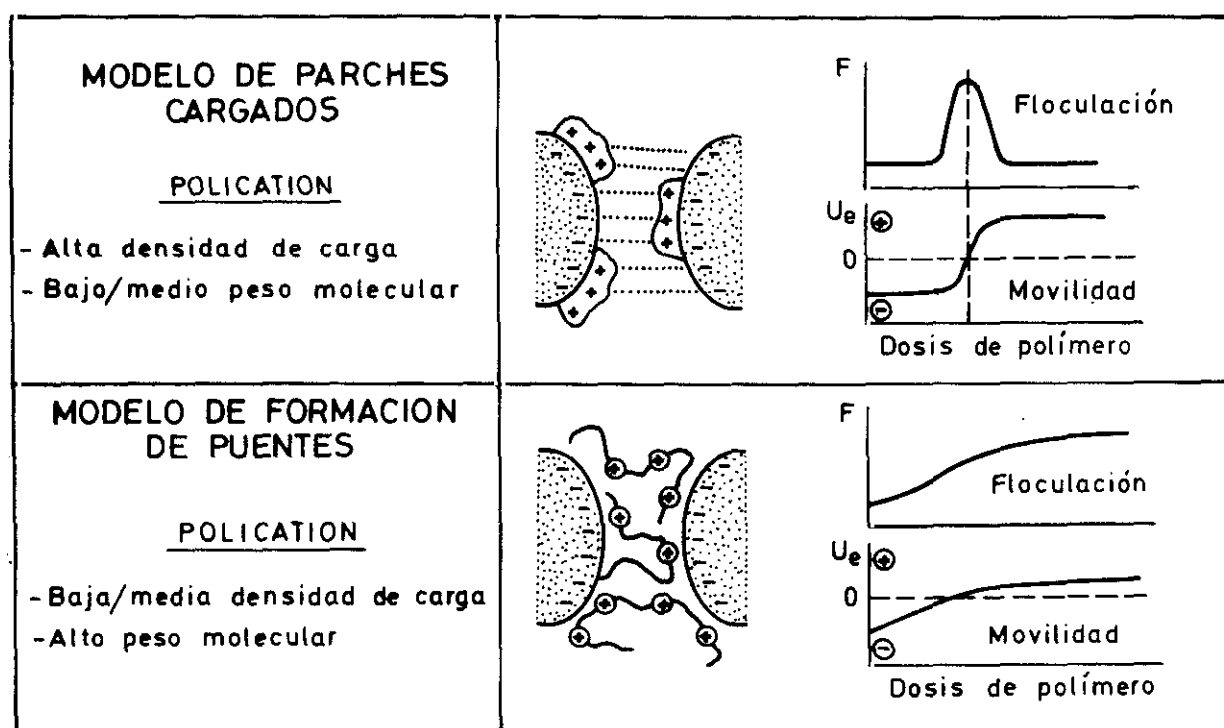


Figura 3.5.7.- Efectos electrocinéticos y modelos de floculación.

Los aditivos de retención con una densidad de carga media y estructura lineal inducen una floculación por formación de puentes, especialmente si tienen un alto peso molecular. La conformación de este tipo de aditivos en el estado adsorbido permite que parte de la cadena polimérica comprendida entre dos de sus centros de carga, unidos a una misma partícula en suspensión, se disponga por encima de la superficie como un lazo, o que partes de la cadena polimérica comprendidas entre un centro de carga adsorbido sobre la partícula y el extremo, se dispongan como una cola o flagelo.

Cuando el número de estas disposiciones poliméricas es alto, su reconformación es muy lenta y las posibilidades de que otras partículas sean capturadas por los "lazos" y las "colas" son muy altas.

Los aditivos con una alta densidad de carga positiva tienden a ser adsorbidos en una estructura plana. A dosis muy por debajo de la de saturación se forman zonas de carga positiva o "parches" de tal forma que la superficie de las partículas llega a estar cubierta por un mosaico de parches cargados positivamente y, por las zonas libres del polímero cargadas negativamente. La floculación ocurre como resultado de la atracción electrostática entre zonas de cargas opuestas de partículas adyacentes. El máximo nivel de floculación se alcanza cuando un 50% de la superficie de las fibras es ocupada por parches de polímero y no tiene por que corresponder con el punto isoeléctrico de la suspensión. A diferencia de los aditivos de retención por formación de puentes, en los aditivos que producen la floculación por formación de "parches", una sobredosis produce un cambio total en el signo de la carga superficial y por tanto la redispersión de los flóculos.

Los flóculos formados pueden presentar diferentes características dependiendo del mecanismo de floculación. Si el mecanismo sigue el modelo de parches, los flóculos son compactos y de dimensiones mucho más pequeñas que los formados por el mecanismo que describe el modelo de puentes, los cuales presentan una estructura muy voluminosa. Estas características influyen en los procesos de retención, formación y drenaje.

Asimismo, los flóculos presentan un comportamiento diferente frente a las fuerzas de cizalla. En los flóculos debidos a la formación de parches, la refloculación ocurre cuando las fuerzas de cizalla disminuyen, mientras que en los flóculos formados por puentes si bien requieren una mayor energía para su rotura una vez rotos el grado de refloculación alcanzado es menor, debido a que se produce la rotura de la cadena molecular y la reconformación de la misma sobre la superficie de las partículas.

El punto de incorporación del aditivo a las suspensiones de pasta tiene un papel muy importante a la hora de seleccionar el aditivo más adecuado, debido a la cinética de adsorción, a los cambios en la conformación de las moléculas adsorbidas y al diferente comportamiento

de los flóculos frente a las fuerzas de cizalla (Van de Ven T.G.M. y Mason S.G., 1981).

Además de los descritos anteriormente, en la bibliografía se proponen otros tres modelos de actuación de los aditivos de retención.

La floculación por neutralización de la carga se produce por intercambio iónico con polianiones en proporciones estequiométricas, y tiene lugar por la acción de las fuerzas atractivas de Van der Waals entre partículas no cargadas.

El aditivo de retención policationico forma un complejo no iónico con las especies polianiónicas. Es un requisito necesario que las estructuras de ambos reactantes sean potencialmente flexibles para evitar el predominio de la floculación por formación de parches o puentes que tiene lugar sobre una superficie sólida rígida (Vincent B., 1974).

Los modelos de floculación por formación de complejos (Vincent B. y Whittington S.G., 1982; Ries H.E. y Meyers B.L., 1971; Britt K.W., 1973; Moore E., 1976) y por formación de estructuras o redes tridimensionales (Lindström T. y Glad-Nordmark G., 1984; Pelton R.H. y col., 1981) se consideran casos particulares de la floculación por formación de puentes.

3.6.- AGUA DE PROCESO

El agua es el componente mayoritario de las suspensiones de pasta de papel, su presencia durante la preparación de las pastas y durante la formación de las hojas tiene un gran efecto sobre las propiedades finales de las hojas de papel obtenidas (Webb L.J., 1991; Webb L.J., 1994).

Dado el elevado consumo de agua en la fabricación del papel se admiten aguas dentro de un amplio intervalo de especificaciones, dependiendo de su disponibilidad y coste de tratamiento.

La calidad del agua que entra en el circuito de la máquina de papel puede llegar a definir la mayoría de los procesos químicos que se van a producir durante la fabricación del papel, si bien también influyen sobre el sistema químico total, el grado de recirculación de las aguas blancas y el grado de retención en la tela de las materias

primas y aditivos utilizados.

El pH del agua de alimentación tiene más importancia en los procesos de fabricación del papel neutros y alcalinos que en el caso de la fabricación en medio ácido. El pH del medio va a determinar el grado de ionización de los grupos funcionales en disolución y afecta al equilibrio entre los iones disueltos y entre éstos y las cargas de la suspensión.

En los procesos ácidos, la dureza del agua determina la dosis de aluminio y de ácido sulfúrico necesarios para acondicionarla, lo que aumenta la conductividad. En otros procesos, es la conductividad del agua de aportación la que tiene influencia directa en la floculación.

La presencia de sales influye en la química de la parte húmeda de la máquina de papel debido a su interacción con los grupos cargados de la superficie de las partículas en suspensión y de los polímeros presentes, por lo que este tema se va a tratar en los próximos capítulos con mayor profundidad.

Por último, la presencia de compuestos orgánicos en las aguas de alimentación tiene mucha menor importancia que la presencia de sales inorgánicas. Esto es debido a la baja concentración de materia orgánica presente en las aguas de alimentación con respecto a la materia orgánica presente en las aguas de proceso, por lo que este tema no se ha tenido en consideración en el presente trabajo.

4.-COMPORTAMIENTO DE LAS SUSPENSIONES DURANTE LA FABRICACION DEL PAPEL

Como hemos visto en el apartado anterior, las suspensiones de pasta de papel son sistemas complejos donde pueden tener lugar numerosas interacciones entre sus constituyentes (Tanaka H., 1993; Moore E.E., 1973). Si bien algunas de estas interacciones son controlables y favorables a los objetivos de la fabricación del papel establecidos, otras muchas caen fuera del control directo, o afectan al proceso desfavorablemente (Webb L.J., 1988; Lindström T., 1979, 1989 y 1992; Day L.C. y col., 1979; Lindström T. y Sorénmovk C., 1976). Entre dichas interacciones caben destacar las siguientes:

- Agregación de fibras, cargas y finos.
- Adsorción de polímeros disueltos a las fibras, finos y cargas.
- Agregación de moléculas de cola.
- Adsorción de moléculas de colas a las fibras, finos y cargas.
- Neutralización de las cargas negativas de materiales aniónicos disueltos y en suspensión.
- Establecimiento de un equilibrio entre las sales inorgánicas disueltas y los productos iónicos insolubles.
- Desarrollo de micelas compuestas de moléculas con actividad superficial.
- Absorción de agua por las fibras, finos y almidones.

Las interacciones que tienen lugar entre las diferentes partículas son el resultado de dos tipos de fuerzas, unas atractivas y otras repulsivas. De forma general vamos a considerar dos tipos de fuerzas atractivas, primarias y secundarias. Las primarias son aquellas que actúan a nivel atómico uniendo los átomos en moléculas o compuestos químicos. Estas uniones presentan energías de 84 a 840 kJ/mol de uniones formadas y, la interacción de las fuerzas alcanza distancias de 0,1-0,2 nm.

Las fuerzas atractivas secundarias actúan a nivel molecular y presentan energías de 8 a 42 kJ/mol, las interacciones de estas fuerzas alcanzan distancias de 0,2-0,3 nm. Por ejemplo, los puentes de hidrógeno son un caso de fuerzas atractivas secundarias, tienen un rango de energía de 12 a 21 kJ/mol y forman puentes a distancias de 0,23 nm. Las fuerzas atractivas secundarias también se las denomina fuerzas de Van der Waals.

De las interacciones descritas anteriormente, el equilibrio entre los iones en disolución y sus precipitados insolubles tiene lugar por fuerzas iónicas primarias, las interacciones de los polielectrolitos cargados también pueden ser de carácter iónico pero en un grado menor que las sales. Todas las demás interacciones son el resultado de fuerzas atractivas secundarias.

Una de las principales características de los materiales que componen las suspensiones de pasta es que todos ellos tienen al menos una de sus dimensiones muy pequeña como se recoge en la tabla 4.1 y por lo tanto presentan una gran superficie específica que está comprendida entre 0,6 m²/g y 600 m²/g (Linhart, F., 1989).

Tabla 4.1.- Dimensión más pequeña para los componentes de una suspensión de pasta.

Componente	Tamaño	Dimensión
Fibras	10-20 μm	Anchura
microfibrillas	< 1 μm	Anchura
Finos	< 1-2 μm	Diámetro
Cargas	0,1-10 μm	Diámetro
Encolante en dispersión	< 1 μm	Diámetro
Moléculas disueltas de PAA	< 1 μm	Longitud

Debido a la gran relación existente entre la superficie de las partículas en suspensión y su masa, una parte importante de sus moléculas son superficiales y experimentan la interacción de las fuerzas secundarias creadas por otras moléculas localizadas en el seno de la suspensión, o por otras partículas de las proximidades. Estas interacciones producen un exceso de energía localizado en la superficie de las partículas o en la interfase con el medio que las rodea. Este exceso de energía influye fuertemente sobre el comportamiento superficial de las partículas en suspensión, y por tanto, modifican el comportamiento químico del sistema. Por sus intervalos de tamaño y por la influencia de propiedades relacionadas con el mismo, el estudio del comportamiento físico-químico de las suspensiones de pasta de papel cae, por consiguiente, dentro del ámbito de la química coloidal.

Dentro de la química coloidal tenemos que distinguir dos tipos de sistemas coloidales liofóbicos y liofílicos, algunas de cuyas características se recogen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2.- Características de los sistemas coloidales liofóbicos y liofílicos.

SISTEMAS LIOFOBICOS

- Suspensiones de partículas
- Pequeña atracción o afinidad entre las partículas y el medio.
- Termodinámicamente inestables con respecto a la formación de agregados.
- Existe una interfase entre las partículas y el medio que afecta mucho al sistema.

SISTEMAS LIOFILICOS

- Soluciones verdaderas de moléculas muy grandes o agregados de moléculas pequeñas.
- Fuerte interacción entre el medio y las partículas.
- No existe una verdadera interfase entre las partículas y el medio.

En el caso particular de las suspensiones de pastas de papel, puesto que el medio de dispersión es el agua, los sistemas formados son denominados hidrofóbicos e hidrofílicos existiendo sistemas de ambos tipos. En la tabla 4.3 se recogen algunos ejemplos.

El estudio de los sistemas hidrofóbicos concierne al estado de agregación en el cual se establece el equilibrio. Siendo el deseo de los fabricantes de papel el control de dicho proceso de agregación, con el fin de alcanzar una distribución homogénea de los materiales en la hoja de papel formada, a la vez que se consiga la máxima retención posible de las materias primas en la hoja.

Tabla 4.3.- Ejemplos de sistemas hidrofóbicos e hidrofílicos en la fabricación de papel.

HIDROFOBICOS
- Los finos dispersos en agua
- Todos los pigmentos dispersos en agua
- Los agentes de encolado en agua
- Las emulsiones de agentes de encolado
HIDROFILICOS
- Los almidones disueltos en agua
- Gomas disueltas en agua.

4.1.- ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE LAS SUSPENSIONES DE PASTA DE PAPEL

La mayoría de los sólidos, cuando se introducen en un medio polar, desarrollan una carga en su superficie bien sea por ionización, por adsorción específica o por la disolución de iones. La carga eléctrica de estas partículas coloidales produce la repulsión entre ellas, e impide que puedan unirse para formar partículas mayores, a la vez que atraen a los iones de carga opuesta o "contraiones". Esto, junto con la tendencia a mezclarse debida a los movimientos de carácter térmico conduce a la formación de una doble capa eléctrica. Si una de las fases se mueve tangencialmente con respecto a la otra se observan los denominados "efectos electrocinéticos", los cuales fueron descubiertos a principios del siglo XIX desarrollándose desde entonces numerosas teorías.

En un principio desde el descubrimiento de los fenómenos de electroósmosis y electroforesis por Reus (1809) los estudios realizados fueron cualitativos hasta que en 1852 Wideman desarrolló la primera teoría cuantitativa. En 1959 Quincke demostró la existencia de un fenómeno opuesto a la electroósmosis. Es decir, si la electroósmosis es el movimiento del líquido a través de un medio poroso bajo la acción de un campo eléctrico, el efecto opuesto será la aparición de una diferencia de potencial originado cuando se hace fluir al líquido a través del medio poroso.

A partir de estudios realizados en capilares, Quincke adelantó que la estructura de la capa eléctrica en la interfase sólido-líquido es la responsable de los fenómenos electrocinéticos, siendo Helmholtz

el que elaboró la primera teoría electrocinética en 1879, la cuál es independiente del mecanismo de formación de la doble capa eléctrica.

Así como el efecto de electroósmosis y potencial de corriente se consideran efectos opuestos, también existe un fenómeno opuesto al de electroforesis, apareciendo una diferencia de potencial durante el movimiento de las partículas en el líquido. La primera observación analítica de este efecto se debe a Dorn que estudió el potencial de sedimentación en 1880.

La importancia del estudio de la distribución espacial de la carga eléctrica en la doble capa y de los efectos electrocinéticos reside principalmente en la correlación establecida a principios de siglo entre los fenómenos electrocinéticos y la estabilidad de los coloides. Hardy descubrió en 1899 que las partículas de albúmina coagulaban para el punto isoeléctrico de la disolución. Posteriormente, se demostró que no todos los coloides coagulaban para su punto isoeléctrico, por lo que fue necesaria la clasificación de los coloides en liofóbicos y liofílicos, de acuerdo con el grado de influencia de los electrolitos sobre su estabilidad.

Se consideran coloides liofóbicos aquellos que coagulan cuando su potencial zeta se aproxima al punto isoeléctrico. De este modo si aumenta la concentración de electrolito en una disolución coloidal liofóbica, disminuye considerablemente la velocidad electroforética de las partículas y por tanto su estabilidad. Así mismo se estableció una correlación entre el efecto de la valencia de los contraiones sobre el potencial zeta y la estabilidad del coloide. Por último, en el caso de coloides liofóbicos también es importante considerar el efecto del pH sobre la estabilidad de los mismos.

Los estudios del efecto de la naturaleza química de la superficie de las partículas y de la composición iónica del electrolito, sobre el signo y la magnitud del potencial electrocinético, son la base para el conocimiento del mecanismo de formación de la doble capa eléctrica de partículas coloidales. Inicialmente surgieron varias teorías que identificaban el potencial electrocinético con el potencial electroquímico, o ligaban el efecto que tenían los iones H^+ y OH^- en los fenómenos electrocinéticos, con la alta movilidad de estos iones. Sin embargo, con el tiempo, se demostró que dichas teorías eran erróneas.

Posteriormente Freundlich consideró la posibilidad de que existiese una conexión entre la aparición de la doble capa eléctrica y los fenómenos de adsorción, considerando que si los coeficientes de adsorción de los iones eran diferentes, los iones adsorbidos más fuertemente estarían presentes en exceso sobre la superficie del sólido, mientras que los adsorbidos más débilmente estarían en exceso en el líquido que rodea la partícula, por lo que se originaría la formación de la doble capa.

Otro mecanismo de formación de la doble capa está ligado con la disociación de los grupos ionogénicos superficiales bajo el efecto de un medio de dispersión polar.

En el caso particular que nos ocupa, los materiales celulósicos son materiales dieléctricos capaces de desarrollar una carga eléctrica superficial que tiene gran importancia en los procesos papeleros (Stratton R.A. y Swanson J.W., 1981). La celulosa, como tal, está cargada negativamente para todo el rango de pH. En el caso de fibras de celulosa, el origen de la carga superficial se debe principalmente, a la disociación de los grupos iónicos existentes (Willis J.M. y Goring D.A.I., 1987; Lindström T., 1991). Sin embargo, no se conoce con exactitud la posible influencia de la adsorción de iones en la superficie de las fibras sobre la carga de las mismas.

Los grupos ionizables existentes en las fibras de celulosa pueden ser grupos carboxílicos, grupos ácidos sulfónicos, ácidos catecólicos, grupos fenólicos y grupos hidroxilos. En los procesos convencionales de obtención de papel, los grupos ácidos carboxílicos y sulfónicos, son los principales responsables de la carga de las fibras (Holmbom B. y col., 1991; Sjöström J., 1990; Nylund J. y col., 1993; Ekman R. y Holmbom B., 1989 a y b)).

Los grupos carboxílicos pueden provenir de los componentes no celulósicos existentes en la materia prima o se pueden crear durante los procesos de obtención de la pasta y el blanqueo de la misma. Los grupos ácidos sulfónicos se introducen, generalmente, en los procesos de obtención de la pasta, por ejemplo, cabe destacar en el tratamiento con sulfito.

4.1.1.- LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Debido a la carga superficial existente sobre las partículas de una suspensión de pasta de papel, se forma una doble capa eléctrica alrededor de dichas partículas.

Las cargas negativas de las fibras suspendidas en el agua atraen una considerable cantidad de contraiones positivos, que se sitúan junto a la superficie negativa, por lo cuál son fuertemente atraídos, formando sobre ella una capa muy delgada. Se crea en torno a la partícula una zona de mayor concentración catiónica y, por tanto aparece un gradiente de concentración entre la superficie y el seno de la fase líquida. Como consecuencia, los cationes presentarán una tendencia a la difusión hacia la zona de menor concentración. La concentración final es la resultante de la atracción hacia la superficie y la difusión hacia el seno de la fase líquida. El resultado de ambas acciones es, por tanto, una atracción preferente hacia la superficie del sólido de estos contraiones.

Contrariamente a ésto, los iones que tengan la misma carga que la superficie del sólido, o co-iones, serán repelidos, provocando una deficiencia de estos iones en la zona de influencia de las fibras dentro de la solución (figura 4.1.1).

Esto, junto con la tendencia a mezclarse debida a los movimientos de carácter térmico, conduce a la formación de una doble capa eléctrica en la región alrededor de las fibras que se encuentra entre su superficie y el seno de la disolución.

Como consecuencia de la carga en la interfase, existe un potencial electrostático, Φ_0 , respecto a un punto del seno de la disolución que no tenga influencias iónicas.

Teniendo en cuenta la existencia de los contraiones de la zona difusa, el sistema es eléctricamente neutro. Siendo el balance entre la interacción repulsiva electrostática de las regiones difusas de contraiones y las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las partículas coloidales, lo que determina si el coloide coagula o permanece estable.

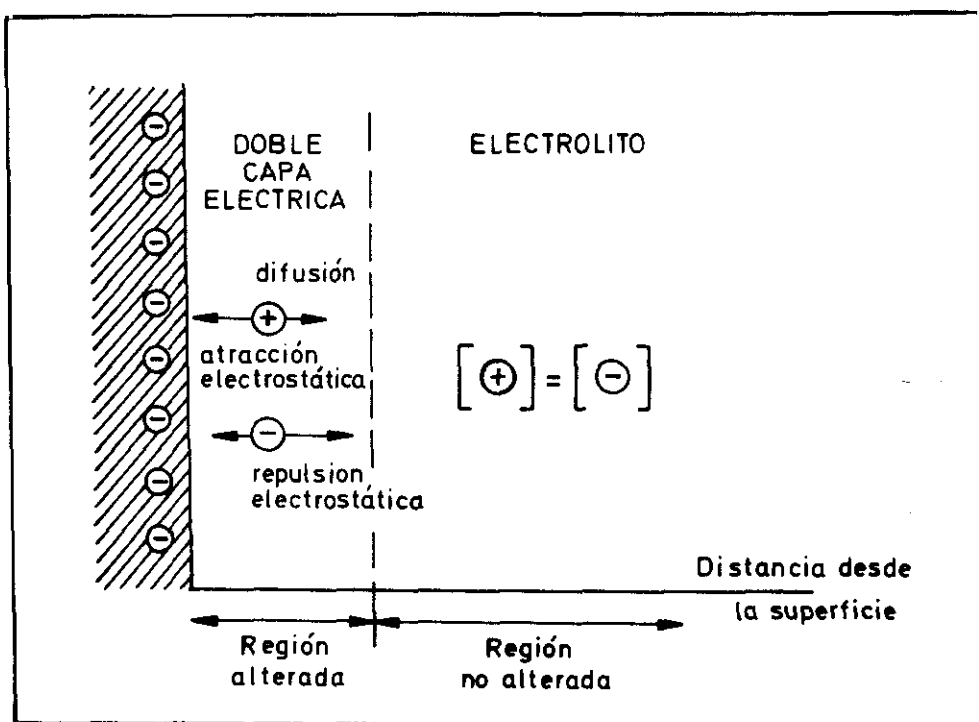


Figura 4.1.1.- Representación de la doble capa eléctrica.

4.1.1.1.- Distribución de las cargas en la doble capa eléctrica

La distribución de las cargas en la doble capa eléctrica es la que determina la variación del potencial eléctrico con la distancia a la superficie de las fibras.

A lo largo del tiempo han ido desarrollándose diferentes teorías que explican el origen de la doble capa eléctrica, las cuáles se resumen a continuación.

Distribución de Helmholtz

Según la hipótesis de Helmholtz (1879) el origen de una doble capa en la superficie límite de una fase sólida y una fase líquida se debe a que los iones de carga opuesta a la superficie se distribuyen paralelamente delante de ella y, como consecuencia, en la interfase sólido-líquido aparecen dos capas cargadas y de signo contrario.

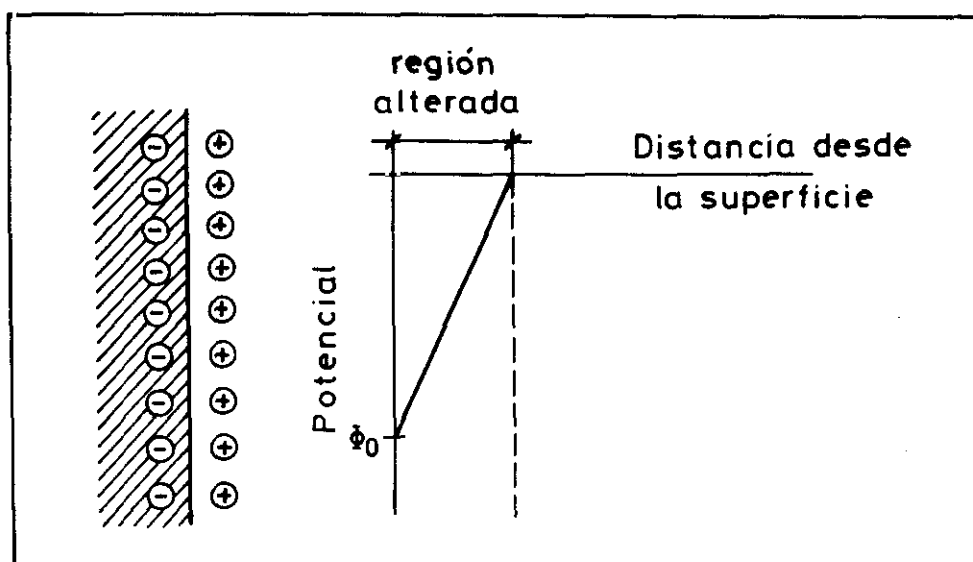


Figura 4.1.2.- Distribucion de helmholtz

El resultado de esta distribución, es la aparición de una caída de potencial, que se puede asimilar a la de un condensador. Esta asociación permite dar una expresión matemática a dicha distribución:

$$\sigma_0 = \frac{D}{4\pi r} \Phi_0 \quad (4.1)$$

- Φ_0 : Diferencia de potencial entre la superficie del sólido y un punto de la disolución sin influencia iónica.
 σ_0 : Densidad de carga en la superficie del sólido.
 D : Constante dieléctrica.
 r : Radio medio del ión.

Es difícil, al igual que ocurre en el condensador, que esta caída de potencial se deba, exclusivamente a los términos expresados en la ecuación 4.1, ya que debe tenerse en cuenta el efecto de las fuerzas de origen térmico que mantienen en movimiento los iones de la disolución, donde es menor su concentración. La influencia de otros factores hace que este modelo no describa suficientemente la realidad.

Distribucion de Gouy - Chapman

El estudio de las propiedades eléctricas de la capa límite por Gouy en 1910 y por Chapman en 1913; les llevó a concluir que la

hipótesis de Helmholtz sobre la doble capa, no se ajustaba, en la mayoría de los casos a la realidad. Esto se debe a que la doble capa, formada en teoría por iones de la disolución de signo contrario al del sólido, no está totalmente constituida por iones del mismo signo. Gouy y Chapman consideraron que la doble capa se extiende más profundamente en la solución, coexistiendo los iones de ambos signos, pero con predominio de los iones de signo contrario al sólido, tanto más cuanto menor sea la distancia a éste. De este modo se forma la denominada doble capa difusa.

El origen de la doble capa difusa se debe al efecto de dos acciones opuestas. Por un lado las fuerzas eléctricas tienen la tendencia de formar una doble capa en el sentido de la hipótesis de Helmholtz mientras que, por otro lado, el movimiento molecular térmico actúa en contra de ello y no permite que los iones se distribuyan homogéneamente en todo el volumen de la disolución.

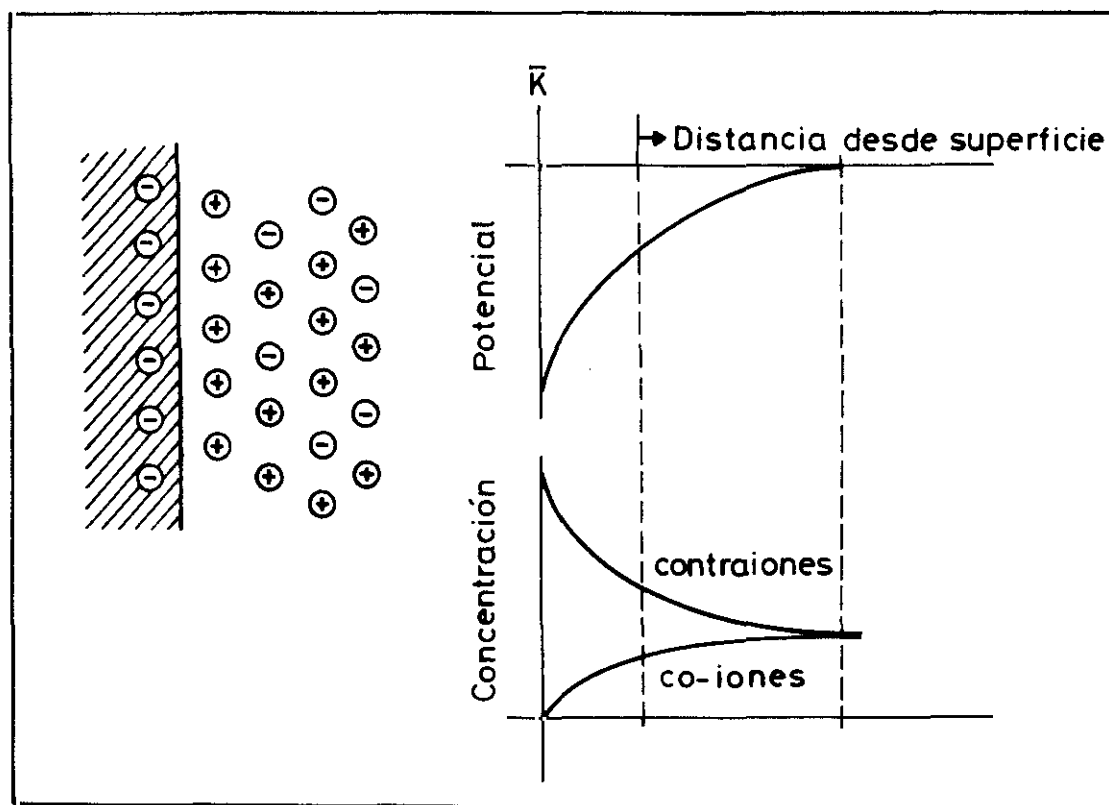


Figura 4.1.3.- Distribución de Gouy-Chapman.

En la representación gráfica de la distribución de Gouy-Chapman, puede apreciarse que las cargas no están fijas a la superficie del sólido, sino que forman una especie de nube iónica. Sin embargo, si se admite que los iones son cargas puntuales, éstos pueden estar a una

distancia cualquiera de la superficie, de modo que la distribución de carga sería continua hasta la misma superficie del sólido. Esta simplificación no es correcta, como queda de manifiesto al comparar los datos teóricos con los valores experimentales.

Según este modelo, el potencial disminuye exponencialmente con la distancia a la superficie del sólido.

Distribucion de Stern

Stern en 1924 subsana algunas de las dificultades que aparecen en los anteriores modelos de distribución de cargas, combinando la capa rígida de Helmholtz con la capa difusa de Gouy-Chapman.

Segun Stern, la distribución de iones está muy influenciada por las fuerzas intermoleculares existentes entre los iones y la superficie.

Era conocido, por los estudios sobre adsorción, que las fuerzas de atracción entre los iones en disolución y una superficie cargada son muy grandes, y disminuyen fuertemente con la distancia. Por esto, se forma una monocapa de iones fuertemente adheridos a la superficie, mientras que el resto de iones forman una capa difusa. Si se considera, además, que los iones no son cargas puntuales, sino que poseen un cierto volumen, la parte difusa de la doble capa no puede aparecer hasta una distancia correspondiente al radio medio de los iones a partir de la superficie del sólido.

Stern considera que la doble capa eléctrica queda dividida en dos partes por un plano denominado "plano de Stern". Estas dos partes son:

- Una capa de iones del signo contrario al del sólido, adsorbidos en su superficie cargada, con un espesor igual al radio del ión atraído, considerando en el caso de ser necesario, la hidratación de los iones. En esta zona los iones están fuertemente adsorbidos en la superficie, debido a las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, superando la influencia de la agitación térmica.
- Una capa difusa de Gouy-Chapman, como la descrita anteriormente, que se extiende hacia el interior de la disolución sin poseer un

espesor fijo.

Tal y como se puede apreciar en la figura 4.1.4, en este modelo de la distribución de cargas en una doble capa eléctrica se pueden definir varios potenciales:

- Φ_0 : Potencial de superficie.
- Φ_r : Potencial de Stern (correspondiente al potencial en el plano de Stern).
- ζ : Potencial zeta, definido como la diferencia de potencial entre el extremo de la capa fija a la superficie, y cualquier otro punto de la disolución del electrolito fuera de influencias iónicas de la superficie.

El valor del potencial zeta puede ser del mismo signo o de signo contrario al de la superficie, y es función del espesor de la capa fija a la superficie del sólido.

El potencial dentro de la capa de Stern varía desde el valor del potencial de superficie, Φ_0 , hasta el valor del potencial de Stern, Φ_r , que, lógicamente, presenta un valor menor que el anterior. El potencial en la capa difusa desciende desde el potencial de Stern, Φ_r , hasta cero.

El potencial a lo largo de una doble capa eléctrica, presenta unos valores correspondientes al esquema (a) de la figura 4.1.4. Sin embargo, en el caso de contraiones poliequivalentes adsorbidos; que sean capaces de invertir la carga en el plano de Stern, se obtiene una doble capa eléctrica como la del esquema (b) de la figura, donde Φ_r tiene signo opuesto a Φ_0 . Este fenómeno recibe el nombre de adsorción específica superequivalente.

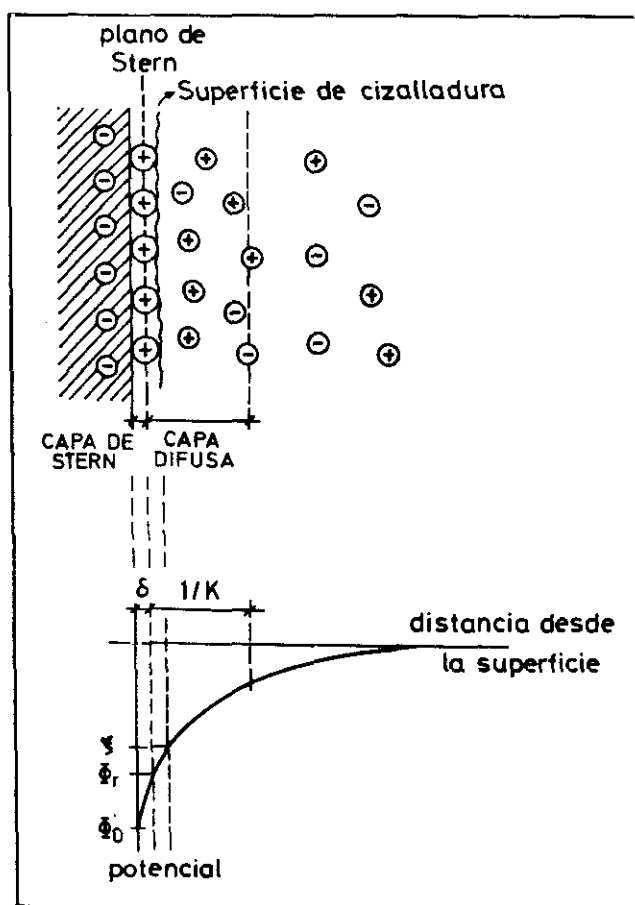


Figura 4.1.4.- Distribución de Stern

Modelo de Grahame

Para explicar el comportamiento experimental de la interfase de determinados sistemas hay que recurrir a suponer la existencia de iones adsorbidos específicamente junto al sólido, modificando el modelo anterior. Grahame en el año 1947, propuso la existencia de dos planos en la doble capa rígida, paralelos a la superficie, y que denominó, planos interior y exterior.

El plano exterior se encuentra a la distancia de los iones solvatados, donde empieza la doble capa difusa, y el plano interior está a la distancia de los iones adsorbidos sin solvatar. Según esto, será posible hacer una subdivisión de la capa rígida de Helmholtz.

En la figura 4.1.5 se representa el modelo de Grahame, junto con la variación del potencial en función de la distancia al sólido.

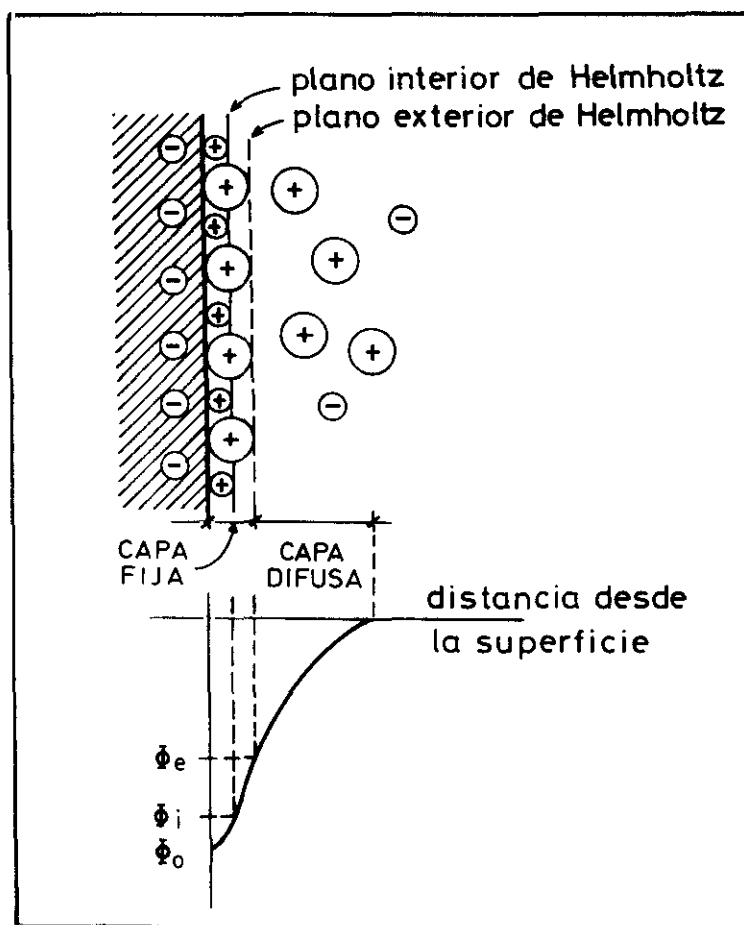


Figura 4.1.5 Distribución de Grahame.

Modelo de Bockris, Devanathan y Muller

Los modelos de la doble capa eléctrica descritos anteriormente no tienen en cuenta la posible influencia del disolvente en la ordenación de la interfase. Bockris, Devanathan y Muller presentan un nuevo modelo, en el que intervienen los iones y los dipolos del disolvente. La capa difusa queda prácticamente igual que en el modelo de Grahame, pero la capa compacta está sustancialmente modificada al suponer que los cationes, con sus envolturas de solvatación primaria, permanecen fuera de la capa de dipolos orientados de disolvente, mientras que los aniones adsorbidos específicamente pueden penetrar en dicha capa de disolvente. En la figura 4.1.6 se ha representado esquemáticamente este modelo.

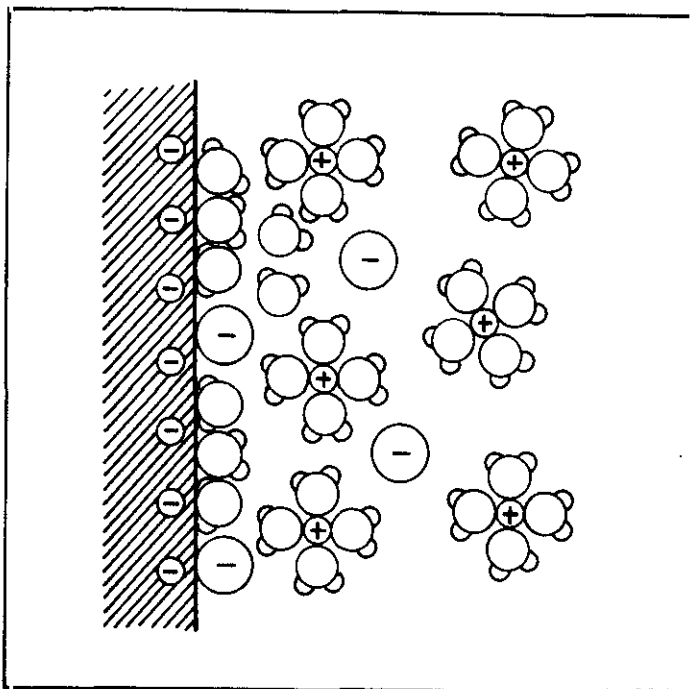


Figura 4.1.6.- Modelo de Bockris, Devanathan y Muller.

4.1.1.2.- Distribucción de los potenciales en la doble capa eléctrica.

El tratamiento cuantitativo de la distribución espacial de la carga y de los potenciales eléctricos en la doble capa eléctrica, presenta problemas complejos y, en algunos aspectos, aún no resueltos satisfactoriamente. A continuación se resumen las teorías mas sencillas aplicables al caso en estudio.

El tratamiento teórico más sencillo de la parte difusa de la doble capa se debe a Gouy y Chapman y se basa en la aplicación de los principios de la electrostática considerando que se alcanzan las condiciones de equilibrio dentro de la doble capa. La condición de equilibrio dentro de la doble capa equivale a la ausencia de corrientes de iones en ella. Esto se debe a la compensación de la corriente de electromigración, debida al elevado campo eléctrico creado en la doble capa, por una corriente de difusión de los iones en sentido contrario. Esta condición de equilibrio se representa matemáticamente por la siguiente ecuación, referida al flujo unidireccional, según el eje x : donde:

$$j_x^+ = -D^+ \frac{dC_{eq}^+}{dx} + \frac{F}{kT} D^+ z^+ z^- C_{eq}(x) \frac{d\phi_{eq}}{dx} = 0 \quad (4.2)$$

j es la densidad de la corriente total de iones

D es el coeficiente de difusión

z es la valencia de los iones

F es la constante de Faraday

k es la constante de Boltzman

T es la temperatura absoluta

C_{eq} es la concentración de iones en el equilibrio

Φ_{eq} es la distribución del potencial en el equilibrio

Por tanto, es posible expresar la distribución de la concentración de iones a través de la distribución de potencial. Si se integra la ecuación anterior, separando previamente las variables, bajo las condiciones límite de que en el seno de la disolución el potencial es nulo y la concentración de iones corresponde a la concentración de cada ión en ausencia de perturbación, se obtiene:

$$C_{eq}^+(x) = C_{eq}^+ \exp\left[\frac{z^+ \phi_{eq}(x)}{kT}\right] \quad (4.3)$$

Una vez alcanzada la condición de equilibrio entre la partícula y la disolución, la distribución de iones en la doble capa sigue una distribución de Boltzman ¹.

La teoría de Gouy y Chapman parte de las siguientes hipótesis:

- 1.- Se supone que la superficie sólida es plana, de una extensión infinita y cargada uniformemente.
- 2.- Se supone que los iones de la parte difusa de la doble capa son cargas puntuales distribuidas según una distribución de Boltzman.
- 3.- Se supone que el disolvente influye en la doble capa sólo por su constante dieléctrica, que se considera constante en toda la

¹Este método para obtener C_{eq}^+ a partir del potencial sólo es válido para valores pequeños del potencial eléctrico por lo que es posible desarrollar la forma exponencial como una serie de Mac Lavin y considerar solamente el término lineal. En este caso existe una relación lineal entre Φ y σ .

parte difusa.

- 4.- Se supone un único electrolito simétrico con un número de carga z . Esta suposición facilita la derivación matemática sin gran pérdida de exactitud, debido a la relativamente poca importancia de la carga del co-ión.

Si se designa al potencial eléctrico en la superficie plana Φ_0 y al potencial a una distancia x de la superficie Φ . Para una superficie cargada negativamente, aplicando la distribución de Boltzman, se obtiene:

$$n_+ = n_0 \exp\left[-\frac{ze\Phi}{kT}\right] \quad (4.4)$$

$$n_- = n_0 \exp\left[\frac{ze\Phi}{kT}\right] \quad (4.5)$$

donde:

- n_+ : número de iones positivos por unidad de volumen en los puntos donde el potencial es Φ .
- n_- : número de iones negativos por unidad de volumen en los puntos donde el potencial es Φ .
- e : Carga en e.u.s. electrón.
- k : Constante de Boltzman.
- z : Valencia del electrolito considerado.
- T : Temperatura absoluta.
- n_0 : Concentración correspondiente en el seno de la disolución a cada una de las especies iónicas.

La densidad de carga neta volumétrica σ en los puntos en los que el potencial es Φ vendrá dada por:

$$\sigma(x) = \sum z_i e n_i = ze(n_+ - n_-) \quad (4.6)$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones [4.5] y [4.6]:

$$\sigma = ze n_0 \left[\exp\left(-\frac{ze\Phi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\Phi}{kT}\right) \right] \quad (4.7)$$

Si el potencial eléctrico es pequeño se puede considerar que: en este caso la densidad de carga viene dada por:

$$\text{Si: } \frac{ze\phi}{kT} \ll 1 \text{ entonces: } \exp\left[\frac{ze\phi}{kT}\right] \approx 1 + \frac{ze\phi}{kT} \quad (4.8)$$

$$\sigma = zen_0 \left[\exp\left(-\frac{ze\phi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\phi}{kT}\right) \right] = -2 \frac{z^2 e^2 n_0 \phi}{kT} \quad (4.9)$$

Por otro lado, la densidad de carga neta está relacionada con el potencial eléctrico por la ecuación de Poisson, cuya forma mas general es:

$$\Delta\phi = - \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (4.10)$$

donde epsilon es la permitividad del medio en la doble capa.

Combinando las ecuaciones 4.7 y 4.10 se obtiene la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\Delta\phi = + \frac{zen_0}{\epsilon} \left[\exp\left(-\frac{ze\phi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\phi}{kT}\right) \right] \quad (4.11)$$

Para pequeños valores del potencial a la ecuación se puede aplicar la simplificación de Debye-Hückel, $ze\phi \ll kT$, obteniéndose:

$$\Delta\phi = \frac{2z^2 e^2 n_0 \phi}{\epsilon kT} = K^2 \phi \quad (4.12)$$

$$\text{donde: } K^2 = \frac{2z^2 e^2 n_0}{\epsilon kT} \quad (4.13)$$

Esta ecuación es el punto de partida de la ecuación de Debye-Hückel para el cálculo del potencial eléctrico en la atmósfera iónica alrededor de un ión. Sin embargo, para el caso de estudiar el potencial eléctrico en sistemas coloidales es preferible aplicar la ecuación diferencial sin simplificar.

Debido a las dificultades matemáticas que surgen al tratar de resolver la ecuación general, se emplea, generalmente la ecuación simplificada para el caso de una partícula esférica o en el caso de considerar la interacción de dos dobles capas eléctricas. Si bien la simplificación expresada por la ecuación [4.8] no se debe aplicar cuando se considera una doble capa plana, en el caso de partículas esféricas, la solución de la ecuación simplificada da menores errores que la solución de la ecuación general. De acuerdo con la

simplificación de Debye-Hückel la solución de la ecuación de Poisson y Boltzmann viene dada por:

$$\phi = \phi_0 e^{-Kx} \quad (4.14)$$

Esta ecuación solo es válida para potenciales bajos, en este caso, el potencial disminuye de forma exponencial y el centro de gravedad² del espacio cargado coincide con $Kx = 1$ por lo que la longitud característica de Debye, $x = 1/K$, se llama espesor de la doble capa difusa, si bien se considera como el espesor de la doble capa eléctrica.

La tabla 4.1.4 recoge algunos valores del espesor de la doble capa eléctrica para electrolitos monovalentes a diferentes concentraciones.

Tabla 4.1.1.- Espesor de la doble capa eléctrica para electrolitos monovalentes en agua a 25°C.

Concentración de monoelectrolito (mol/l)	1/K (nm)
10^{-5}	96
10^{-4}	30
10^{-3}	9.6
10^{-2}	3.0
10^{-1}	0.96

El tratamiento de la doble capa difusa descrito anteriormente se basa en la existencia de cargas puntuales en el medio electrolítico. Sin embargo el tamaño finito de los iones establecerá el límite interior de la parte difusa de la doble capa, puesto que el centro de un ión sólo puede aproximarse a la superficie algo menos que su radio hidratado, sin ser absorbido específicamente.

Se consideran iones absorbidos específicamente a aquellos que están unidos a la superficie, aunque sea temporalmente, por fuerzas electrostáticas o de Van der Waals lo suficientemente fuertes para

² Se considera centro de gravedad en el sentido del punto de aplicación de la resultante de las fuerzas electrostáticas.

superar la agitación térmica. Según el modelo de Stern los centros de cualquier ión absorbido específicamente están localizados en la capa de Stern, es decir, entre la superficie y el plano de Stern. Los iones cuyos centros están localizados más allá del plano de Stern forman la parte difusa de la doble capa; para ellos puede aplicarse el tratamiento de Gouy-Chapman sustituyendo Φ_r por Φ_0 .

Por lo tanto, el potencial cambia desde Φ_0 , en la superficie, a Φ_r en la capa de Stern, y disminuye desde Φ_0 hasta 0, en la parte difusa de la doble capa.

En ausencia de absorción iónica específica, las densidades de carga en la superficie y en el plano de Stern son iguales. Cuando tiene lugar la absorción específica generalmente predomina la absorción de contra-iones sobre la de co-iones.

Es posible, especialmente con contra-iones polivalentes o en torno a partículas coloidales de alta actividad superficial, que tenga lugar un cambio de carga dentro de la capa de Stern, es decir, que Φ_0 y Φ_r tengan signos opuestos (Figura 4.1.7). La absorción de co-iones con actividad superficial puede crear una situación en la que Φ_r tenga el mismo signo que Φ_0 y que sea mayor en magnitud (Figura 4.1.7.b).

Según la teoría de Stern la localización exacta del plano de cizalladura, que en realidad es la zona donde la viscosidad cambia rápidamente, es una característica desconocida de la doble capa eléctrica. En la capa de Stern, además de los iones, es muy probable que haya una cierta cantidad de disolvente unido a la superficie cargada, formando parte de la unidad electrocinética. Por tanto, se puede suponer que el plano de cizalla está normalmente situado un poco más lejos de la superficie que el plano de Stern, y que el denominado potencial zeta correspondiente al plano de cizalla será, en general, ligeramente más pequeño en magnitud que Φ_r .

En el caso de trabajar con potenciales no muy elevados y para pequeñas concentraciones de electrolito se puede suponer, en general, que Φ_r es igual al potencial zeta.

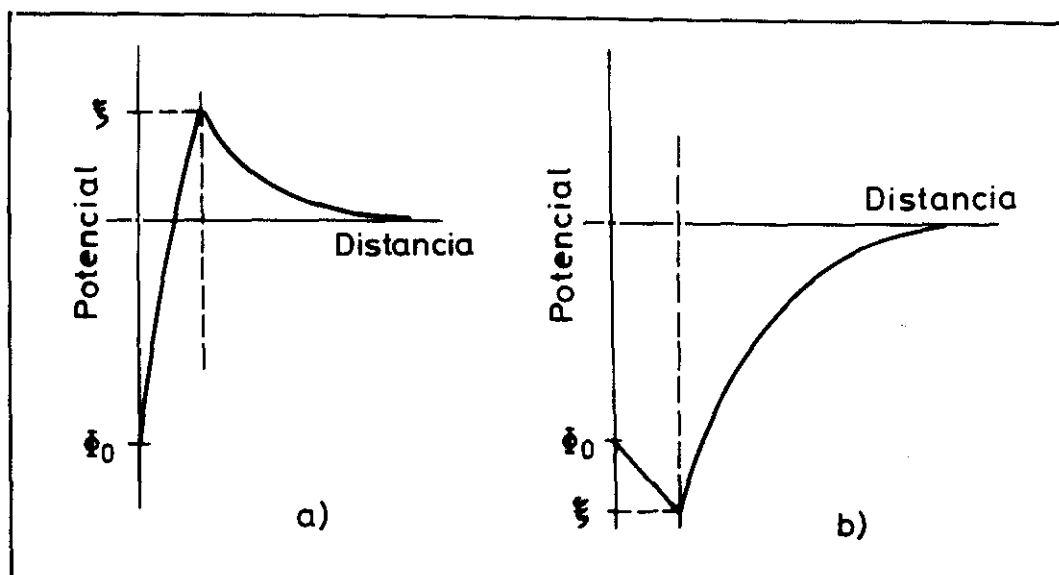


Figura 4.1.7.- a) Inversión de carga debida a la absorción de contra-iones con actividad superficial o polivalentes. b) Absorción de co-iones con actividad superficial.

4.1.1.3.- Teoría electrocinética

Como ya se ha visto anteriormente los fenómenos electrocinéticos afectan sólo a la parte móvil de la doble capa eléctrica y, por tanto, según la teoría de Stern pueden interpretarse solamente en función del potencial zeta o de la densidad de carga en la superficie de cizalladura.

La teoría electrocinética se basa en la teoría de la doble capa y en la del flujo de fluidos. Lo mas importante, en este caso, es la relación existente entre las magnitudes determinadas electrocinéticamente y el potencial zeta.

Eversole y Lahr (1941) examinaron los datos de numerosos autores que trabajaban con diferentes sistemas cristal/agua y cerámica/agua, concluyendo que la ecuación de Poisson- Boltzmann es válida en la superficie del sólido, estimando que el plano de cizalla está localizado a una distancia de 8 a 63 Å desde la superficie del sólido.

La existencia de una capa fija en la interfase sólido-líquido ha sido cuestionada por muchos investigadores, incluyendo Bikerman (1941),

Lyklema (1977) y Van den Hul (1983). Una revisión de los diferentes argumentos concernientes a la distancia del plano de cizalla desde la superficie del sólido fue dada por Hunter (1981).

Kitchener y Hayden (1959) y Lyklema y Overbeek (1961) sugirieron que existía una transición gradual desde viscosidades muy elevadas cerca de la superficie del sólido hasta viscosidades normales en el interior de la doble capa, es decir, en función de la distancia a la superficie. La verificación cuantitativa de este modelo es difícil puesto que la constante viscoelástica del agua no es bien conocida.

Además del problema que presenta la variación de la viscosidad del agua cerca de las superficies cargadas, también hay que considerar, las variaciones de la constante dieléctrica del agua. Guggenheim (1940) propuso la sustitución del potencial electrocinético por un concepto más general como es el momento de la doble capa, igual a:

$$\int_0^{\infty} x \sigma(x) dx \quad (4.15)$$

donde σ representa la densidad de carga a una distancia x de la superficie.

A pesar de las diferentes teorías sobre el potencial electrocinético y el plano de cizalla, este método de caracterización de superficies cargadas se aplica con éxito, observándose valores de potencial zeta similares, obtenidos por diferentes métodos electrocinéticos (Jaycock y Pearson 1983).

La teoría electrocinética inicial fue dada por Smoluchowski en 1921 quién estudia el movimiento de un líquido, en contacto con una superficie plana cargada, debido a la acción de un campo eléctrico aplicado paralelamente a la superficie, considerando las siguientes hipótesis:

- Las ecuaciones hidrodinámicas para el movimiento del fluido viscoso se cumplen tanto en el seno del fluido como dentro de la doble capa eléctrica.
- El movimiento del fluido es laminar y el término de inercia puede ser despreciado.

- El espesor de la doble capa, la longitud de Debye, es pequeña comparada con el radio de curvatura de cualquier punto de la superficie del sólido.
- El campo eléctrico aplicado se superpone al campo creado por la doble capa eléctrica.

Si se considera que la superficie de la partícula está cargada negativamente, habrá un exceso de iones positivos a su alrededor y cuando se muevan, bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, arrastrarán el líquido con ellos. En este caso, la superficie de cizalla se puede considerar como un plano paralelo a la superficie y a una distancia δ de ella.

La velocidad de cada capa del líquido en la dirección paralela a la superficie plana, v_z , aumenta desde un valor de cero en el plano de cizalla hasta un valor máximo, v_{eo} , a una cierta distancia de la pared, a partir de la cuál la velocidad permanece constante (Figura 4.1.8).

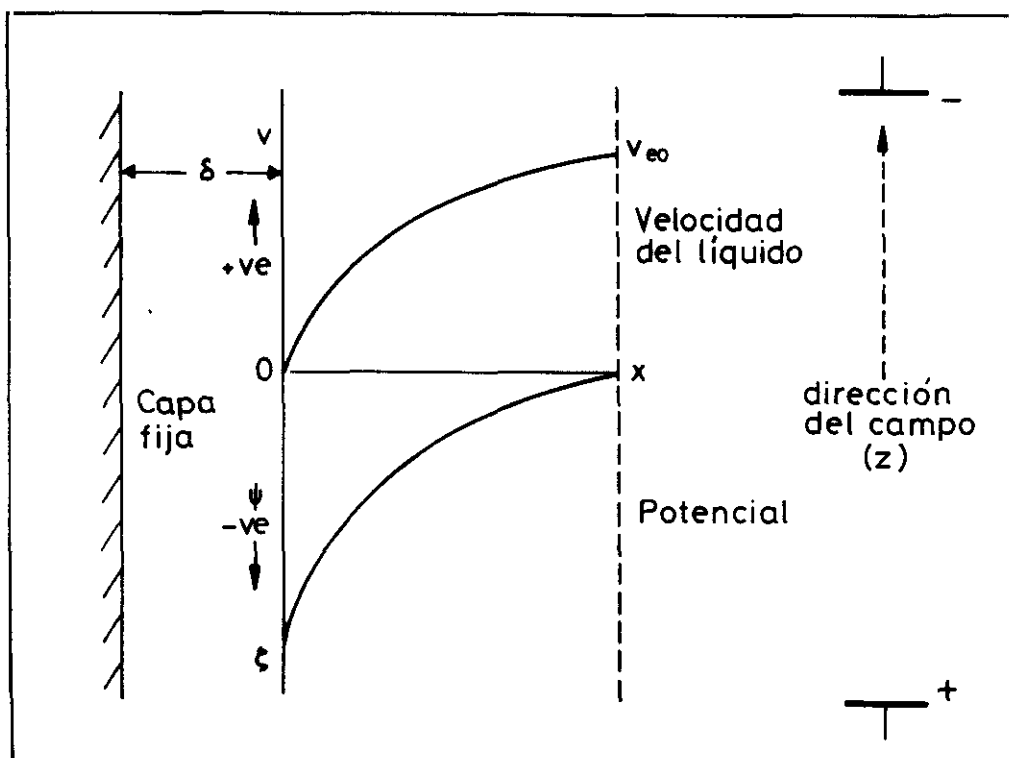


Figura 4.1.8.- Representación del gradiente de velocidad en función de la distancia a la doble capa eléctrica.

Las fuerzas ejercidas sobre un elemento de volumen se muestran en la figura 4.1.9.

Si igualamos las fuerzas de tipo eléctrico y viscoso por unidad de superficie sobre una capa situada a una distancia x de la superficie plana y que tiene una densidad de carga σ obtendremos:

$$E_z Q = E_z \sigma A dx = \mu A \left(\frac{dv_z}{dx} \right)_x - \mu A \left(\frac{dv_z}{dx} \right)_{x+dx} \quad (4.16)$$

donde:

E_z : gradiente de potencial según el eje z .

Q : carga

A : área.

μ : viscosidad.

σ : densidad de carga eléctrica.

V_z : velocidad del líquido según el eje z .

$$E_z \sigma dx = - \mu \frac{d^2 v_z}{dx^2} dx \quad (4.17)$$

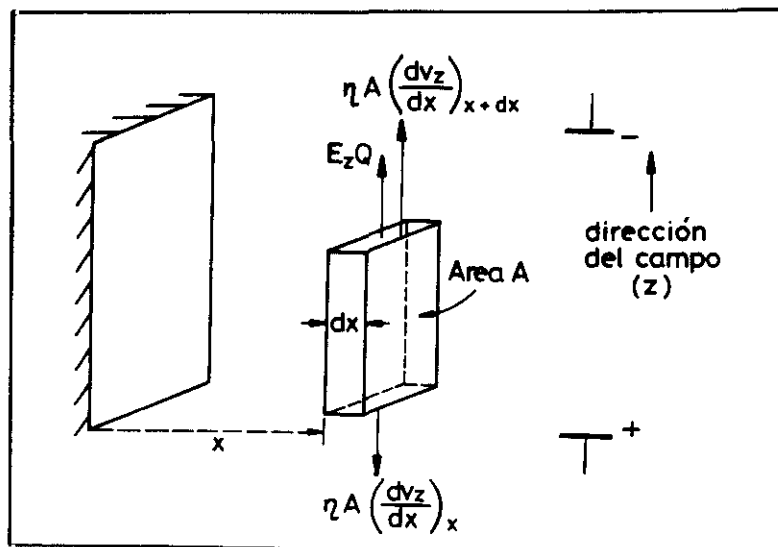


Figura 4.1.9.- Fuerzas ejercidas sobre un elemento diferencial de volumen.

Si despejamos el valor de σ de la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{\sigma}{\epsilon} \rightarrow \sigma = - \frac{d}{dx} \left(\epsilon \frac{d\phi}{dx} \right) = (4\pi\epsilon_0) \frac{D}{4\pi} \frac{d^2 \phi}{dx^2} \quad (4.18)$$

sustituyendo en la ecuación [4.17]:

$$- E_z (4\pi\epsilon_0) \frac{D}{4\pi} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = - \mu \left(\frac{d^2v_z}{dx^2} \right) dx \quad (4.19)$$

considerando las siguientes condiciones límites:

$$\text{Para } x = \infty \rightarrow \phi = 0 \text{ y } v_z = v_e \quad (4.20)$$

$$\text{Para } x = \infty \rightarrow \frac{d\phi}{dx} = 0 \text{ y } \frac{dv_z}{dx} = 0 \quad (4.21)$$

$$\text{Para } x = \delta \rightarrow \phi = \xi \text{ y } v_z = 0 \quad (4.22)$$

y que μ y D permanecen constantes en toda la muestra, la solución de la integración de la ecuación [4.19] viene dada por:

$$- E 4\pi\epsilon_0 \frac{D\xi}{4\pi} = \mu v_e \quad (4.23)$$

El cociente v_e/E , se define como velocidad electroforética, si se despeja el valor de la movilidad electroforética se obtiene:

$$u_e = \frac{v_e}{E} = - 4\pi\epsilon_0 \frac{D\xi}{4\pi\mu} = - \frac{\epsilon\xi}{\mu} \quad (4.24)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Smoluchowski para la movilidad electroforética. El signo negativo de la velocidad electroforética indica que cuando el potencial zeta es negativo la carga alrededor de la superficie es positiva y por tanto el líquido fluye hacia el electrodo negativo. En la figura 4.1.9 se representa el desplazamiento electroforético de un elemento diferencial de volumen de electrolito, en presencia de una partícula cargada negativamente. Sin embargo, si consideramos la velocidad electroforética de las partículas, en este caso se desplazarán hacia el electrodo positivo, por lo que el signo menos desaparece.

$$u_e = \frac{\epsilon\xi}{\mu} \quad (4.25)$$

En este tratamiento no se ha hecho ninguna consideración sobre la distribución de potencial en la doble capa eléctrica, salvo que se cumple la ecuación de Poisson ya que a la hora de integrar solo se considera las condiciones límites existentes en un punto de la

disolución no afectado por el campo eléctrico y en el plano de cizalla. Por lo tanto el resultado no está afectado por la distribución del potencial entre el plano de cizalla y la superficie plana, es decir, se considera que en esa capa el líquido no está influido por el campo eléctrico aplicado. Así mismo, de esta ecuación se desprende que para partículas no conductoras, la movilidad electroforética es independiente de su forma y tamaño, siempre que el potencial zeta sea constante.

Posteriormente, Hückel en 1924, revisa la teoría electroforética desarrollada por Smoluchowski obteniendo un resultado significativamente diferente:

$$u_e = (4\pi\epsilon_0) \frac{D\xi}{6\pi\mu} = \frac{2e\xi}{3\mu} \quad (4.26)$$

Una ecuación similar se puede obtener en el caso de considerar superficies curvas, de forma que la doble capa pueda describirse por el cociente del radio de la partícula (a) y el espesor de la doble capa ($1/K$). Siempre y cuando, el producto $K.a$, sea suficientemente pequeño para considerar la partícula esférica como una carga puntual y, suficientemente grande, para que se cumpla la ley de Stokes. En este caso, se puede igualar la fuerza eléctrica sobre la partícula con la resistencia friccional del medio dada por Stokes:

$$f_e = f_v \quad (4.27)$$

$$Q E = 6\pi\mu a v_e \quad (4.28)$$

$$v_e = \frac{Q E}{6\pi\mu a} \rightarrow u_e = \frac{Q}{6\pi\mu a} \quad (4.29)$$

Como el potencial zeta se considera el potencial existente en la superficie de cizalla debido a la carga de la partícula Q y a la carga de la atmósfera iónica $-Q$, se puede calcular como:

$$\xi = \frac{Q}{4\pi\epsilon a} + \frac{-Q}{4\pi\epsilon(a + \frac{1}{K})} \quad (4.30)$$

$$\xi = \frac{Q(a + \frac{1}{K}) - Qa}{4\pi\epsilon a(a + \frac{1}{K})} = \frac{Q \frac{1}{K}}{4\pi\epsilon a(\frac{aK+1}{K})} = \frac{Q}{4\pi\epsilon a(aK+1)} \quad (4.31)$$

$$Q = 4\pi\epsilon\xi a(aK + 1) \quad (4.32)$$

Si se sustituye el valor de la carga en la ecuación de la velocidad electroforética se obtiene:

$$u_e = \frac{\xi 4\pi\epsilon a}{6\pi\mu a} (aK+1) = \frac{2\xi\epsilon}{3\mu} (aK+1) \quad (4.33)$$

La movilidad electroforética así obtenida es idéntica a la ecuación 4.26 en el caso límite de que Ka sea suficientemente pequeño como para considerar la partícula esférica como una carga puntual.

En el estudio de la movilidad electroforética de las partículas también es necesario considerar la acción del campo eléctrico sobre los iones de la doble capa, lo cuál causa el movimiento del líquido de acuerdo con la ecuación 4.24. Este efecto se denomina "retardación electroforética" debido a que se opone al movimiento de las partículas reduciendo la velocidad de migración de las mismas. Smolchowski asumió que esta era la fuerza dominante y que el movimiento de las partículas es igual y opuesto al movimiento del líquido. Por otro lado la ecuación de Hückel sólo es válida para valores pequeños de $K.a$, cuando la retardación electroforética de las partículas es prácticamente despreciable, de tal modo que la principal fuerza opuesta al movimiento de las partículas, es la resistencia con el medio.

La discrepancia entre las ecuaciones [4.25] y [4.26] fue estudiada por Henry en 1931, el cuál atribuyó las discrepancias a la diferente manera en que consideraron que el campo eléctrico afectaba a los alrededores de la partícula. Hückel había despreciado la deformación que sufre el campo aplicado debido a la presencia de la partícula, mientras que Smoluchowski había considerado que el campo era uniforme y en todos los puntos paralelo a la superficie de la partícula. Como se muestra en la figura 4.1.10, estas consideraciones son justificables en las situaciones extremas de $Ka \ll 1$ y $Ka \gg 1$ respectivamente.

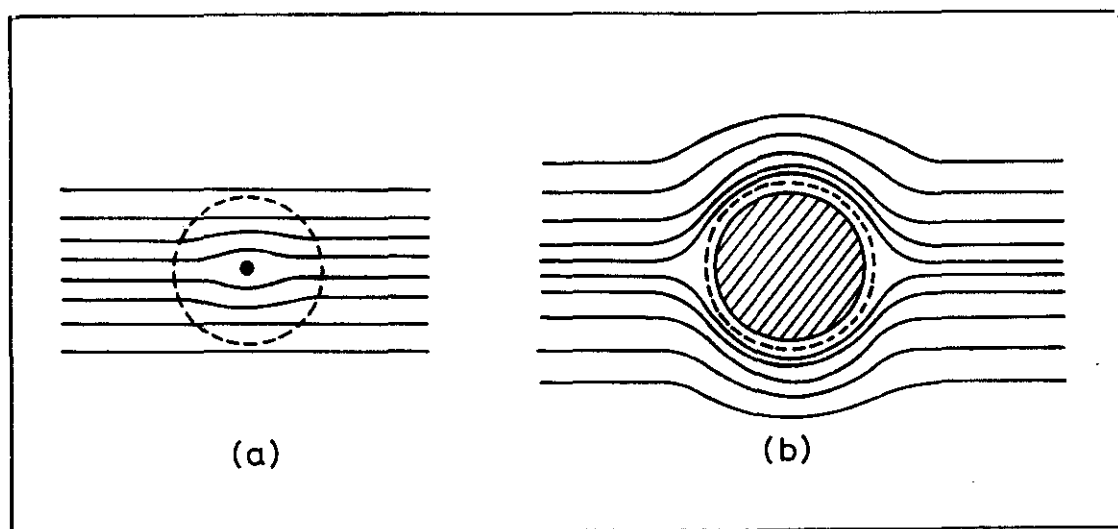


Figura 4.1.10.- Efecto de una partícula no conductora sobre el campo aplicado. a) $Ka \ll 1$. b) $Ka \gg 1$.

Henry demostró que cuando el campo externo se superponía sobre el campo local existente alrededor de la partícula, la movilidad de la partícula vendría dada por:

$$u_e = (4\pi\epsilon_0) \frac{D\xi}{6\pi\mu} f_1(Ka) = \frac{2\epsilon\xi}{3\mu} f_1(Ka) \quad (4.34)$$

Donde la función $f_1(Ka)$ depende de la forma de la partícula. Para el caso de partículas esféricas viene dada por:

Para $Ka \ll 1$

$$f_1(Ka) = 1 + \frac{(Ka)^2}{16} - \frac{5(Ka)^3}{48} + \frac{(Ka)^4}{96} - \frac{(Ka)^5}{96} - \left[\frac{(Ka)^4}{8} - \frac{(Ka)^6}{96} \right] e^{Ka} \int_{\infty}^{Ka} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (4.35)$$

Para $Ka \gg 1$

$$f_1(Ka) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2Ka} + \frac{75}{2K^2a^2} - \frac{330}{K^3a^3} \quad (4.36)$$

Los valores de la integral exponencial están dados en las tablas de funciones matemáticas y los valores de la función $f_1(Ka)$ se dan en la tabla 4.1.2. Es importante observar que para valores pequeños de Ka la función $f_1(Ka)$ tiende a 1 y para valores grandes de Ka la función tiende a $3/2$.

Tabla 4.1.2.- Valores del factor de corrección de Henry en función de Ka . (Abramson y col, 1942).

Ka	$f_1(Ka)$	Ka	$f_1(Ka)$
0	1.000	5	1.160
1	1.027	10	1.239
2	1.066	25	1.370
3	1.101	100	1.460
4	1.133	∞	1.500

La transición de la ecuación de Hückel a la ecuación de Smoluckowski cuando Ka aumenta se muestra en la figura 4.1.11 curva a. En la región de transición hay que considerar no solo la fuerza eléctrica de las partículas sino también la fuerza de rozamiento y la retardación electroforética de las partículas.

El estudio teórico del fenómeno de electroforesis se complica considerablemente si se considera el efecto de relajación, el transporte iónico por convección electroosmótica, la difusión y la electromigración transversal. Midmore y Hunter (1988) consideraron que a pesar de estas limitaciones el análisis de Henry es útil para la interpretación de los datos de electroforesis si existe una conductancia superficial significativa dentro del plano de cizalla.

Hermans (1938), Booth (1950) y Overbeek (1943) presentaron las ecuaciones de transporte que gobernaban el comportamiento de no-equilibrio de la capa difusa alrededor de una esfera que se mueva por electroforesis. La formulación del problema se reduce a la ecuación de Gouy-Chapman del modelo de equilibrio de la capa difusa en ausencia de otros cuerpos perturbadores. Es decir, la densidad de carga iónica en

la capa difusa decae exponencialmente desde la superficie de la partícula. La longitud de Debye $1/K$ representa de forma aproximada la distancia en la que esta disminución tiene lugar, es decir, el espesor de la doble capa.

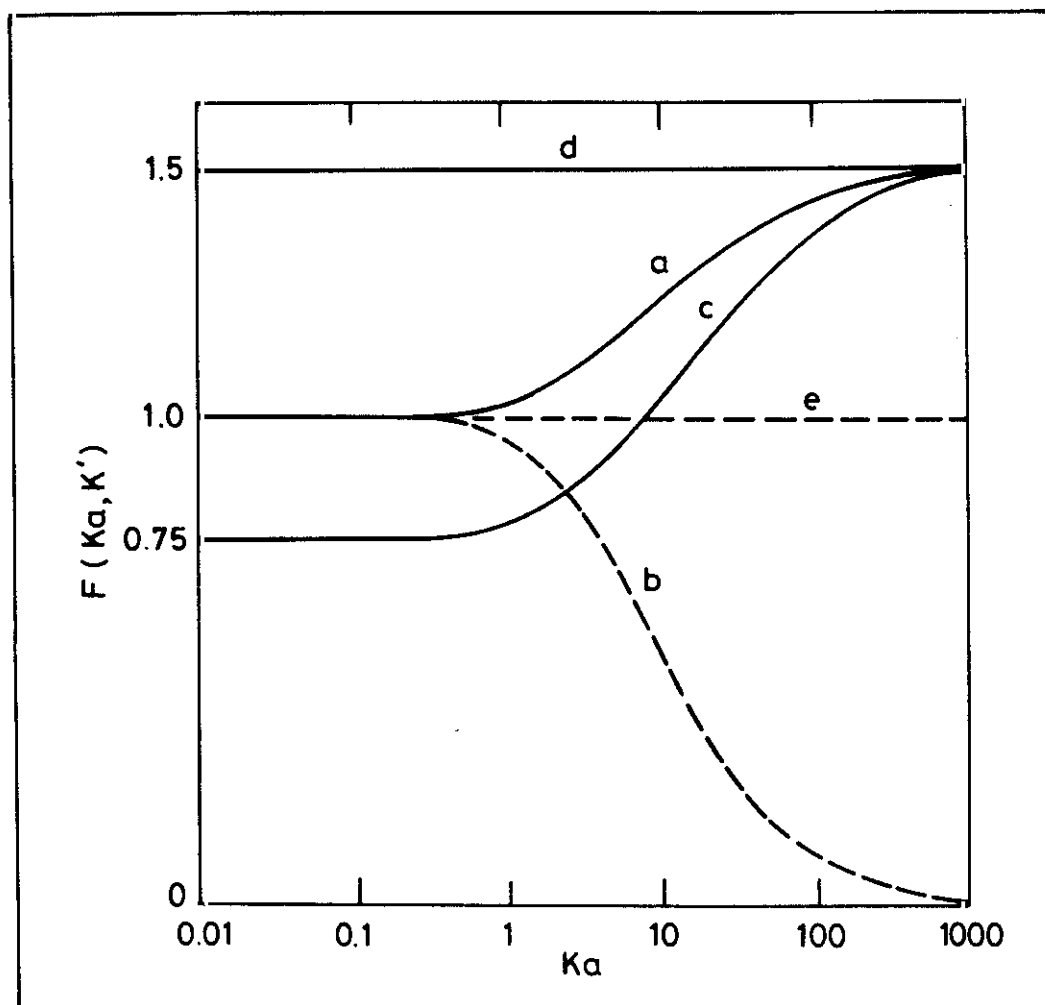


Figura 4.1.11.- Valores de la función de Henry para partículas de distintas formas: a) esferas no conductoras ($K'=0$); b) esferas conductoras ($K'=\infty$); c) y d) cilindros no conductores ($K'=0$) con el eje perpendicular y paralelo al campo respectivamente; e) partículas de cualquier forma ($K'=1$) donde $K'=\lambda_p/\lambda_c$.

Si se considera una partícula sólida, esférica, sumergida en un electrolito de extensión infinita, después de aplicar un campo eléctrico se alcanza el estado estacionario de la doble capa de forma que la distribución espacial del potencial eléctrico, la concentración iónica y la velocidad hidrodinámica serán constantes en el tiempo. Sin embargo, la doble capa no permanece en su estado inicial de equilibrio y el potencial eléctrico no se dispone radialmente simétrico alrededor de la partícula. Esto se debe, principalmente al movimiento de los contraiones porque bajo la influencia del campo eléctrico de la

partícula, se aceleran al aproximarse a la misma y se retardan cuando se alejan de ella. Como resultado de que los contraiones necesitan más tiempo para moverse en la dirección de la partícula (hacia el polo positivo) se crea un campo eléctrico que se opone al movimiento de la partícula (efecto de relajación).

El otro factor a tener en cuenta es la retardación electroforética que se debe al arrastre de líquido debido al movimiento de los iones. En la formulación de los equilibrios electroforéticos se considera que existe un radio electrodinámico efectivo fuera del cual se puede aplicar la teoría clásica macroscópica para predecir el campo de flujo, cuando se somete el sistema a un campo eléctrico externo. Se considera que el material dentro del radio hidrodinámico se mueve como un sólido rígido.

A su vez, si se considera una disolución de electrolito con n especies iónicas diferentes, de carga $z_i e$, donde z_i es la valencia y e es la carga eléctrica, la concentración de cada especie iónica en el seno de la disolución antes de aplicar el campo eléctrico es n_{i0} , donde $i = 1, \dots, N$. Si consideramos una partícula situada en el origen de coordenadas y que el fluido se mueve con una distribución de velocidades tal que la velocidad en un punto lejano es $v_x X$, la distribución de la velocidad viene dada por la solución de la ecuación de Navier-Stokes modificada:

$$\mu \nabla^2 v - \nabla P = \sigma \nabla \Phi \quad (4.37)$$

donde:

v : es la velocidad del fluido

P : es la presión

σ : densidad de carga

Φ : potencial eléctrico

En esta ecuación se han despreciado las fuerzas de inercia en comparación con las fuerzas viscosas. Analizando dicha expresión se observa que:

- El primer término corresponde al rozamiento entre un elemento de volumen del fluido y el fluido que lo rodea.
- El segundo término expresa el hecho de que el elemento de volumen tiende a moverse hacia regiones de baja presión electrostática.
- El tercer término indica el efecto de retardación

electroforética.

Las condiciones límites son:

$$\text{Para } r = a \rightarrow v = 0 \quad (4.38)$$

$$\text{Para } r = \infty \rightarrow v = -v_e X \quad (4.39)$$

El número de iones del tipo i , que entran en un elemento de volumen de electrolito es igual al número de iones que salen:

$$\nabla (n_i v_i) = 0 \quad (4.40)$$

donde $v_i(r)$ es la velocidad media de los iones de tipo i respecto a r y se obtiene mediante un balance de las diferentes fuerzas que actúan sobre un ion:

$$-\lambda_i (v_i - v) - z_i e \nabla \phi - k T \nabla \log n_i = 0 \quad (4.41)$$

donde λ es el coeficiente de rozamiento iónico.

En este caso el primer término representa la fuerza iónica viscosa, el segundo la fuerza eléctrica y el tercero la fuerza termodinámica eficaz.

Las condiciones límites de esta ecuación son:

$$\text{Para } r \rightarrow \infty \rightarrow n_i(r) \rightarrow n_{i0}(\infty) \quad (4.42)$$

$$\text{Para } r = a \rightarrow v_i n = 0 \quad (4.43)$$

donde n es el vector unitario normal a la superficie de la partícula, y en dirección al exterior de la misma.

Por tanto, no hay intercambio iónico entre la superficie de la partícula y el electrolito. La ecuación de Poisson se usa para relacionar la distribución de la concentración iónica y la distribución del potencial:

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (4.44)$$

con las condiciones límite:

$$\text{Para } r \rightarrow \infty \quad \nabla \phi(r) = -X \quad (4.45)$$

$$\text{Para } r = a \quad \phi = \xi \quad (4.46)$$

La resolución de estas ecuaciones diferenciales es muy compleja debido a la dependencia no lineal de la concentración iónica y del potencial eléctrico en la doble capa. Sin embargo, en la mayoría de los casos prácticos, la nube de carga es sólo levemente distorsionada de su distribución de equilibrio inicial, lo cual simplifica considerablemente la situación, aunque sólo se hayan obtenido soluciones numéricas o soluciones analíticas aproximadas.

Los intentos de Overbeek (1943) y Booth (1950) para resolver estas ecuaciones llevaron a representar la movilidad electroforética como una serie infinita en función del potencial zeta. Los términos individuales de la serie fueron calculados hasta ξ^3 por Overbeek y hasta ξ^4 por Booth.

Dukhim y Deryaguin (1974) han comparado los datos de Overbeek y Booth con los resultados numéricos de Wiersema indicando que las condiciones analíticas eran aceptables para potenciales zeta relativos menores de 2.5 mV. Estas soluciones de Overbeek y Booth fueron válidas para electrolitos simétricos sin limitaciones en la magnitud $K.a$.

Dukhin (1965) resolvió analíticamente las ecuaciones electrocinéticas para el caso de potenciales zetas elevados y grandes Ka , para electrolitos simétricos. El procedimiento utilizado por Dukhin fue la base para los estudios posteriores que resolvieron las ecuaciones electrocinéticas en función de numerosas variables. O'Brien y White en 1978 resolvieron las ecuaciones cinéticas reduciéndolas a un sistema de ecuaciones diferenciales lineales, considerando que el campo eléctrico externo es pequeño comparado con el campo existente en la doble capa eléctrica, es decir, $E \ll \xi x$.

Sin embargo, a efectos prácticos, se sigue utilizando la ecuación de Smoluchowski para el cálculo del potencial zeta, a partir de la velocidad electroforética de las partículas.

Si la concentración de sólidos en suspensión es suficientemente elevada, la doble capa eléctrica de partículas contiguas solapan, produciendo una disminución de la movilidad iónica de la suspensión. El grado de solapamiento de la doble capa varía en función de la concentración de las partículas y de la fuerza iónica del medio en que

se encuentren. Moller y Overbeek han desarrollado un modelo teórico a partir del cuál se puede obtener una expresión que relaciona la variación de la movilidad electroforética de esferas monodispersas, con una carga superficial uniforme y constante, cuando las dobles capas solapan.

En este modelo, se considera que cada partícula se halla completamente rodeada por una nube esférica del medio en que se encuentra, de tal forma que esta nube contiene un exceso de iones que neutraliza la carga total superficial de la partícula. El conjunto formado por cada partícula y la nube que la rodea se consideran del mismo tamaño, de tal forma que su tamaño vendrá determinado por el cociente entre el volumen total de la suspensión y el número de partículas que hay. Si consideramos que el radio de cada partícula, a , incluye la parte fija de la doble capa eléctrica y que el radio de la nube viene representado por R , se tiene que cumplir:

$$\left(\frac{d\phi}{dr}\right)_R = 0 \quad \left(\frac{d\phi}{dr}\right)_a = -\frac{ze}{Da^2} \quad (4.47)$$

donde:

- Φ = potencial electrostático
- r = radio
- z = número de cargas elementales por partícula
- e = carga del electrón
- D = constante dieléctrica

La ecuación que describe el movimiento de las partículas bajo estas condiciones es:

$$u_e = \frac{D}{6\pi\mu} (\phi_a - \phi_R) \quad (4.48)$$

donde:

- u_e = movilidad electroforética
- D = constante dieléctrica del medio
- μ = viscosidad del medio
- Φ_0 = potencial en la superficie de la partícula
- Φ_R = potencial en el exterior de la nube eléctrica

La diferencia de potenciales que causa la movilidad viene dada por:

$$\phi_a - \phi_R = \frac{eZ}{D} \times \left[\frac{1}{\frac{KR-1}{KR+1} (Ka+1) e^{2K(R-a)} - Ka+1} \right] \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{a} \left[\frac{KR-1}{KR+1} e^{2K(R-a)} + 1 \right] - \frac{1}{R} \left[\left(1 + \frac{KR-1}{KR+1} \right) e^{K(R-a)} \right] \right\} \quad (4.49)$$

donde:

$$K = \left[\frac{4\pi e^2}{DkT} \sum n_i z_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.50)$$

k = constante de Boltzman

T = temperatura absoluta

n_i = concentración de iones tipo i

z_i = valencia de los iones i

La ecuación [4.48] se aplica para el caso de partículas pequeñas con una gruesa doble capa eléctrica. Para el caso de partículas grandes con una doble capa delgada se obtiene a partir de la ecuación de Smoluchowski teniendo en cuenta las siguientes condiciones límite:

$$\text{Para } x = L \rightarrow \frac{du}{dx} = \frac{d\phi}{dx} = 0 \quad u = u_e \quad \phi = \phi_L \quad (4.51)$$

$$\text{Para } x = 0 \quad \phi = \phi_0 \quad u = 0 \quad (4.52)$$

donde, $x=a$, es la distancia desde la superficie de la partícula y, L, la mitad de la distancia entre las superficies de las partículas.

La ecuación así obtenida es:

$$u_e = \frac{D}{4\pi\mu} (\phi_0 - \phi_L) \quad (4.53)$$

Si se define el potencial zeta como:

$$\xi = (\phi_a - \phi_R) = (\phi_0 - \phi_L) \quad (4.54)$$

Las ecuaciones [4.48] y [4.53] difieren solamente en el valor de la constante y están relacionadas con las ecuaciones de Hückel y Smoluchowski respectivamente. De este modo a partir de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión se puede determinar el potencial zeta de las mismas.

4.1.1.4 .- Sistemas de medida de la carga eléctrica de suspensiones de pasta

La medida de la carga eléctrica de sistemas coloidales o en suspensión, está asociada a la determinación del potencial zeta, que es el parámetro que se puede observar experimentalmente. La determinación del potencial zeta se basa en el estudio de fenómenos electrocinéticos. Estos fenómenos son aquellos que ocurren cuando las dos fases que forman el sistema se mueven una respecto a la otra, teniendo lugar la rotura de la doble capa eléctrica.

Si se aplica un campo eléctrico tangencialmente a la superficie cargada en contacto con agua, se ejerce una fuerza en las dos partes de la doble capa. La superficie cargada, junto con la capa fija de la doble capa, tenderán a moverse en la dirección apropiada, mientras que los iones en la parte de la doble capa exterior a la superficie de cizalla, junto con el agua de hidratación asociada, tenderán a una migración neta en la dirección opuesta. Recíprocamente, se creará un gradiente de potencial si la superficie cargada y la parte móvil de la doble capa se mueven una respecto de la otra. El gradiente de potencial en este plano de corte de la doble capa eléctrica es el llamado potencial zeta o potencial electrocinético.

Los fenómenos electrocinéticos empleados para la determinación del potencial zeta, se pueden clasificar en cuatro grupos, en función de cuál sea la fase que se mueve, y de la manera de efectuar la medida (Tabla 4.1.3).

Tabla 4.1.3.- Clasificación de los fenómenos electrocinéticos.

Acción	Fase móvil	Fenómeno
Campo Eléctrico	Líquida Sólida	Electroósmosis Electroforesis
Fuerza Externa	Líquida Sólida	Potencial de flujo Potencial de sedimentación

- La electroforesis estudia el movimiento de las partículas cargadas con respecto a un líquido estacionario bajo la acción de un gradiente de potencial.

- La electroósmosis estudia el movimiento del líquido respecto a una superficie cargada estacionaria, como por ejemplo, un tapón poroso, cuando se aplica un gradiente de potencial.
- El potencial de flujo representa lo contrario que la electroósmosis, ya que consiste en la creación de un gradiente de potencial cuando se hace fluir un líquido a través de una superficie cargada estacionaria, como, por ejemplo, cuando se hace fluir un líquido a través de un tapón poroso.
- El potencial de sedimentación es la creación de un gradiente de potencial cuando se mueven las partículas cargadas en el seno de un líquido estacionario, por lo tanto es contrario a la electroforesis.

Beck en 1987, Strazdins en 1988 y Bley en 1992 resumieron los métodos usados para determinar la carga de las pastas de papel, así como sus ventajas y desventajas, llegando a la conclusión de que ningún método es absolutamente válido, si bien sirven para obtener valores relativos de gran utilidad sobre las propiedades eléctricas asociadas a la superficie de los constituyentes de las distintas fracciones de la pasta de papel.

Existen diversos métodos basados en el fenómeno de electroforesis dependiendo de las técnicas de caracterización y de detección de la movilidad de las partículas. La observación del desplazamiento de las partículas coloidales cargadas, moviéndose bajo el efecto de un campo eléctrico, fue realizada por primera vez por Lodge, en 1886. Posteriormente, Pinckton y Linder (1892-1906) realizaron un estudio sistemático de este fenómeno y A. Tiselius puso estos conocimientos en la forma adecuada para poder ser utilizados como un método analítico. A partir de entonces numerosos investigadores han realizado modificaciones del método original de acuerdo a los avances tecnológicos del momento.

La principal clasificación de los métodos electroforéticos se basa en la naturaleza del medio en que se realizan, y así se distinguen dos grandes grupos: electroforesis libre o de Tiselius y electroforesis de zona. La electroforesis libre también se llama de superficie de separación móvil, ya que su fundamento es precisamente el efecto de desplazamiento de la superficie de interfase bajo los efectos de un

campo eléctrico. La electroforesis de zona puede ser de dos tipos: sobre soporte (papel, celulosa, agar, etc) y sin soporte (por electrodecantación, por gradiente de densidad, por convección, y por corriente forzada).

Cuando se estudian suspensiones, las partículas cargadas se mueven libremente en el medio en que se encuentran dispersas, por lo que se aplica el principio de electroforesis libre. Las distintas técnicas de medida difieren principalmente en el modo en que se determina la velocidad electroforética.

Microelectroforesis

Consiste en la observación directa del movimiento de las partículas a través de un microscopio. La velocidad electroforética se determina midiendo el tiempo que una partícula tarda en recorrer una cierta distancia, que se lee en una escala calibrada del ocular. El potencial aplicado a la célula se ajusta para que el tiempo necesario sea del orden de 10 segundos, ya que para tiempos mayores se producen errores debido al movimiento browniano de las partículas, y para tiempos menores, se cometen errores en la medida experimental. Debido a las características de las suspensiones de pasta de papel, con fibras cuya longitud es del mismo orden de magnitud o, mayores, que el diámetro de las células cilíndricas empleadas, o que el espesor de las células de sección rectangular, cuando se emplean estas suspensiones, las interacciones entre las fibras y las paredes de la célula distorsionan la medida.

Strazdins ha desarrollado un método de medida para la determinación del potencial zeta de suspensiones de pastas usando células de microelectroforesis. Strazdins supone que en el equilibrio todas las superficies de las células adquieren aproximadamente la misma densidad de carga, de tal modo que una vez fraccionalizada la pasta, determina la movilidad electroforética de la fracción de finos y supone que los valores obtenidos son representativos para toda la suspensión. En este caso es importante la eliminación total de las fibras ya que introducirían grandes errores en la medida.

Existen varios equipos comerciales basados en este principio:

- El Zeta-meter mide, con un microscopio especial, la velocidad de

migración de las partículas existentes en un líquido que ocupa un capilar. En este caso el ánodo es de molibdeno y el cátodo de platino o iridio.

- En el Laser Zee-Meter se aplica un potencial a una célula que contiene el sistema coloidal con lo cuál las partículas con carga negativa emigran al ánodo, observándose dicha migración mediante un microscopio binocular dotado, en el ocular, de una retícula. Las partículas aprovechando el efecto Tyndall se hacen visibles mediante un rayo laser colimado de He-Ne. Situado entre el objetivo del microscopio y la célula de medida hay un prisma que gira con una velocidad que se puede regular. La velocidad de migración electroforética se determina mediante el efecto estroboscópico causado por la rotación del prisma.

Movimiento de la capa limite

El denominado "Moving-Boundary Method" se basa en el desplazamiento de la superficie de interfase bajo los efectos de un gradiente de potencial. Esta técnica tiene un campo de aplicación muy limitado debido a los problemas que se presentan al tener que mantener una superficie de separación nítida, y por las dificultades de seguir adecuadamente el movimiento de dicha superficie. Solamente se puede aplicar a suspensiones muy diluidas si se quiere obtener un valor de la movilidad electroforética preciso.

Técnica basada en el transporte de masa

La técnica del transporte de masa para la medida de la movilidad electroforética de partículas en suspensión se basa en el método de Hittorf para la determinación de la transferencia iónica. Hittorf estudió la migración de aniones y cationes bajo la influencia de una corriente eléctrica aplicada a una disolución y demostró que la velocidad de migración de los aniones y cationes es diferente.

Esta técnica fue desarrollada en los años 20 por una serie de investigadores (Pauli W, 1928; Paine H.H., 1928), el método que siguieron se basa en aplicar una diferencia de potencial entre los extremos de la célula, que contenga una determinada suspensión coloidal. A lo largo de la célula hay un gradiente de potencial que provoca el movimiento de las partículas en suspensión hacia la cámara colectora. En el

transcurso del tiempo varía la concentración de las partículas. La cantidad de partículas que se desplazan en un cierto tiempo se puede determinar analíticamente.

Posteriormente, Oliver y Sennett (1965) diseñaron una célula denominada SO-CELL (figura 4.1.12). Basándose en esta célula, Long y Ross (1965) desarrollaron una nueva célula denominada LR-CELL, verificando la precisión de la técnica del transporte de masa comparando los resultados con los obtenidos con una célula Burton basada en el método del movimiento de la capa límite.

Debido a la tendencia de las suspensiones de pasta a sedimentar se desarrolló una nueva célula "The Numec cell" o EMTA-CELL (Electrophoretic mass transport analyser) dotada de un movimiento rotacional que previene la sedimentación de las partículas.

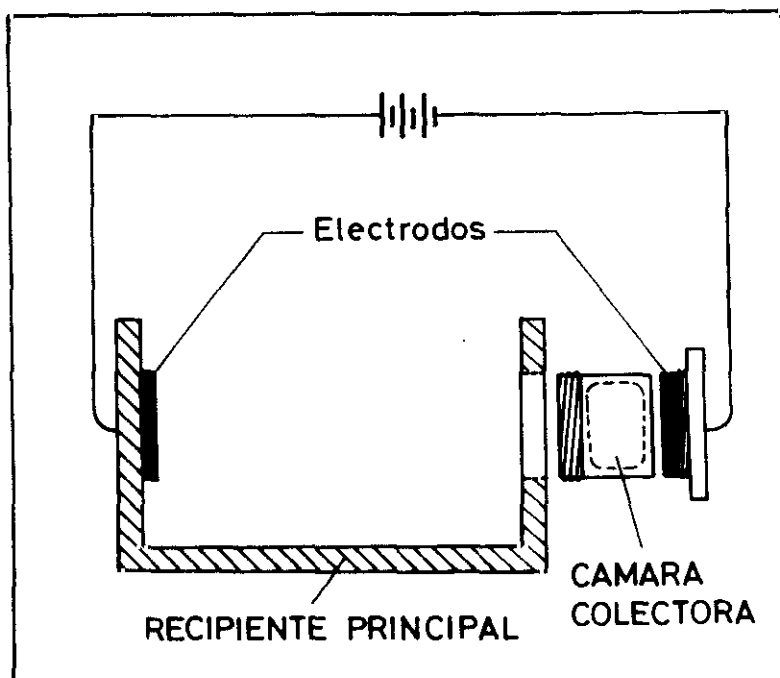


Figura 4.1.12.- Representación de la célula "SO-cell".

En el caso de que la relación masa/carga de las partículas en suspensión sea grande comparada con la de un ión, la masa de material desplazado es grande también, por lo que el método adquiere una mayor precisión.

Electroósmosis

El principio de medida de estos equipos es conceptualmente sencillo, puesto que las partículas de la fase dispersa se mueven con respecto al medio en suspensión, bajo la influencia de un campo eléctrico; en el caso de que las partículas se mantuviesen estacionarias, la acción del campo eléctrico debería provocar el desplazamiento del medio en dispersión, de acuerdo con el fenómeno de electroósmosis.

Para la medida del potencial zeta de materiales fibrosos, Stakelberg ha empleado un equipo que posteriormente fue mejorado por Bieffer y Mason y Chang y Robertson, cuya representación esquemática viene dada en la figura 4.1.13.

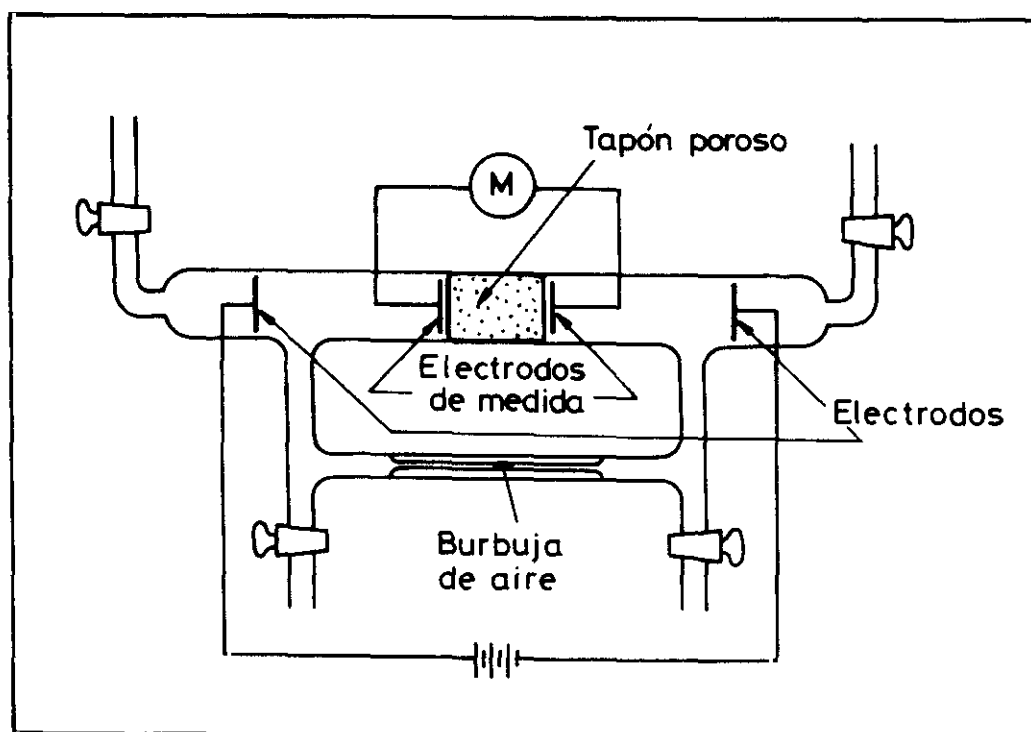


Figura 4.1.13.- Representación de una célula de electroósmosis.

El sistema consiste en un tubo en el que se dispone estacionario un tapón de fibras entre dos electrodos de platino circulares, perforados y móviles, midiéndose el movimiento del líquido después de haber aplicado el voltaje.

El principal problema que presenta este método es que el resultado puede estar influido por la densidad de empaquetamiento de las fibras, la concentración de sal en el agua, la temperatura, la presencia de tensoactivos, etc.

Potencial de flujo

Como se ha indicado, el potencial de flujo es el fenómeno opuesto a la electroósmosis y por lo tanto, consiste en la creación de un gradiente de potencial cuando se hace fluir un líquido a lo largo de una superficie cargada estacionaria. Es un proceso complejo en el que tienen lugar simultáneamente transferencia de carga y de masa mediante varios mecanismos.

Cuando se hace fluir el líquido a través de una capa porosa de fibras, el líquido arrastra la carga correspondiente a la parte móvil de la doble capa eléctrica, el desplazamiento de esta carga da lugar a una intensidad de flujo y como consecuencia a un potencial de flujo. Este potencial se opone a la transferencia mecánica de la carga, produciendo una retroconducción por difusión iónica, y en una proporción mucho menor, por electroósmosis. La transferencia de carga debido a estos dos efectos es lo que se denomina intensidad de fuga. La medida del potencial de flujo se realiza para la condición de equilibrio, es decir, cuando la intensidad de flujo y de fuga se anulan mutuamente.

Las primeras medidas de potencial de flujo en suspensiones de pastas fueron llevadas a cabo por Briggs en 1928, que no tuvo en cuenta el cambio de la medida de potencial al variar la porosidad del tapón de fibras. En 1946, Neale demostró que el potencial generado era función de la porosidad del tapón de fibras. Este trabajo fué continuado por Goring y Mason que establecieron la relación existente entre el potencial de flujo y el potencial zeta, dicha relación fue modificada posteriormente por Bieffer y Mason en 1959.

El problema más importante que presenta este método es la formación de un tapón de fibras estable, ya que la porosidad del mismo tiende a cambiar con el tiempo. Por otro lado, según los datos bibliográficos, no se ha desarrollado todavía un método riguroso para calcular el potencial zeta a partir de la intensidad de flujo o del potencial de corriente. No obstante, este método proporciona una medida

indirecta de las características eléctricas de las suspensiones de pastas, muy útil para el control en línea de las suspensiones de fabricación.

Valoración coloidal

En 1948, H. Terayama ideó un método para la determinación de la carga de polielectrolitos, método que posteriormente fue desarrollado por R. Senju y Sakata en 1953. Este método denominado también, titulación coloidal se basa en la reacción entre polielectrolitos de carga contraria, y en la posibilidad de determinación del punto de equivalencia, en el cual hay cantidades equivalentes de carga de ambos productos. Posteriormente, el método ha sido ampliado por varios autores, siendo posible la determinación de carga no sólo en polielectrolitos, sino también en sistemas coloidales y partículas en suspensión.

Los polielectrolitos se mantienen estables en disolución gracias, generalmente, a su carga iónica. Si esta carga es neutralizada, por una cantidad equivalente de un polielectrolito de carga opuesta, se producirá una tendencia a asociarse y, eventualmente, a precipitar. El método, pues, se basa en la adición de un polielectrolito perfectamente caracterizado, y en la detección del punto de equivalencia. Para ello se dispone de unos patrones catiónicos, con los que se normaliza el reactivo aniónico. Este mismo reactivo se emplea en la normalización del reactivo catiónico.

Una vez se dispone de los reactivos, y de un método de detección del punto final, la valoración de la carga de un polielectrolito en disolución o de una emulsión, consiste en adicionar, sobre una cantidad conocida de la muestra problema, el reactivo de carga contraria, hasta llegar al punto de equivalencia. Asignando los equivalentes consumidos a los equivalentes de producto en la muestra, se obtiene la carga iónica de la muestra por unidad de peso, o lo que es lo mismo, su peso equivalente.

En el caso de una suspensión de fibras celulósicas, se determina tanto la cantidad de reactivo catiónico como de aniónico que el producto es capaz de adsorber en su superficie. A estos valores se les denomina "demanda catiónica" y "demanda aniónica" respectivamente.

Dado que los sistemas de medida de cargas se basan en el potencial zeta, se ha intentado en numerosas ocasiones establecer una correlación entre el potencial zeta y los resultados de la valoración coloidal, sin que se haya llegado a obtener una buena correlación para el caso de suspensiones de pastas. El problema se debe a que el potencial zeta es una variable intensiva, dependiente únicamente de la naturaleza y composición del sistema, mientras que el resultado que ofrece la valoración coloidal son dos variables extensivas, la demanda aniónica y catiónica de un sistema, y es de la relación entre ambas de donde se pretende obtener una analogía con el potencial zeta.

4.2.- CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES

La estabilidad de una suspensión depende en general del número, tamaño, densidad y propiedades superficiales de las partículas sólidas y de la densidad del medio dispersante. La presencia de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas en suspensión provoca la repulsión de las mismas, las cuáles tienden a permanecer dispersas si el potencial zeta originado es suficientemente elevado. Con el fin de explicar el mecanismo y los factores que afectan a la estabilidad de las suspensiones, es necesario hacer un análisis de las fuerzas que existen entre las partículas que están en suspensión. Dicho estudio se ha hecho basándonos en el estudio de Vermey y Overbeek (1948) y Landau-Derjaguin (1969), sobre la estabilidad de las suspensiones conocido como teoría D.L.V.O.

De acuerdo con dicha teoría las fuerzas que actúan entre las partículas en suspensión son:

Fuerzas repulsivas

- Las fuerzas de origen electrostático debido a la existencia de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas en suspensión.
- La repulsión de Born, que se manifiesta cuando dos partículas se aproximan tanto que las nubes de sus átomos interactúan, originándose la repulsión. Dicha fuerza no es importante en la coagulación, pero puede explicar el fenómeno de la redispersión.

Fuerzas atractivas

- Fuerzas de London van der Waals originadas debido a las interacciones atómicas y moleculares, cuyo origen es diferente de las fuerzas por enlaces químicos. De forma individual son fuerzas muy suaves pero debido a que actúan sobre todos los átomos en su conjunto son fuerzas importantes. Estas fuerzas incluyen las fuerzas de Keesom o fuerzas debido a la orientación de los dipolos que actúan sobre dos dipolos; las fuerzas de Debye o fuerzas inducidas que actúan entre un dipolo y un dipolo inducido. Las fuerzas de London o fuerzas de dispersión actúan entre dos dipolos inducidos en moléculas no polares. Dicha fuerza es causada por el átomo neutro que genera un momento dipolar que fluctúa rápidamente polarizando al otro y por lo tanto se atraerán.

En el proceso de floculación las que tienen mas importancia son las de London. La energía de atracción para dos átomos es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los átomos. Para un gran número de átomos, la energía total, en primera aproximación, es proporcional a la suma de las energías individuales, y la energía atractiva es a groso modo, inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre partículas, es decir, las fuerzas atractivas son mas grandes a pequeñas distancias de separación.

- Fuerzas atractivas entre partículas magnetizadas que tienden a alinearse con polos adyacentes diferentes. Este tipo de fuerzas no van a ser consideradas en el presente trabajo puesto que, a diferencia de las de Van der Waals pueden ser desactivadas por desmagnetización.

Dependiendo de las intensidades relativas de dichas fuerzas, la suspensión podrá ser estable o inestable. Si predominan las fuerzas repulsivas las partículas permanecieran dispersas y la suspensión será estable. Por el contrario, si las que predominan son las atractivas, las partículas se agregarán sedimentando y la suspensión será inestable.

Además, ha de considerarse el movimiento browniano (Brown, 1970). Las partículas se mueven continuamente al azar, deduciéndose por la

teoría cinética la velocidad a la cuál chocan. Por lo tanto, en una suspensión estable, las partículas deben estar en tal estado que cuando chocan no deben adherirse para formar agregados, sino que deberán repelerse; sin embargo, en una suspensión inestable deberán adherirse cuando se produzca el choque.

Otro tipo de estabilización, además de las ya mencionadas, que también debe ser considerada, es la estabilización estérica. Dicho fenómeno se produce cuando polímeros de cadena larga son adsorbidos sobre la superficie de las partículas de tal forma que los lazos y colas de una partícula, que se extienden fuera de la doble capa eléctrica, interfieran con los lazos y colas de otra, creando una barrera estérica que evita que las partículas se aproximen lo suficiente como para permitir que actúen las fuerzas de atracción de Van der Waals (Napper D.H., 1977), tal y como se observa en la figura 4.2.1.

De acuerdo con la teoría DVLO la energía neta de interacción de las partículas se obtiene por la suma de la energía de atracción (A) y una de las fuerzas repulsivas R_1 , R_2 , R_3 , cuyas magnitudes dependen del potencial de superficie y de la distribución de contraiones (figura 4.2.2).

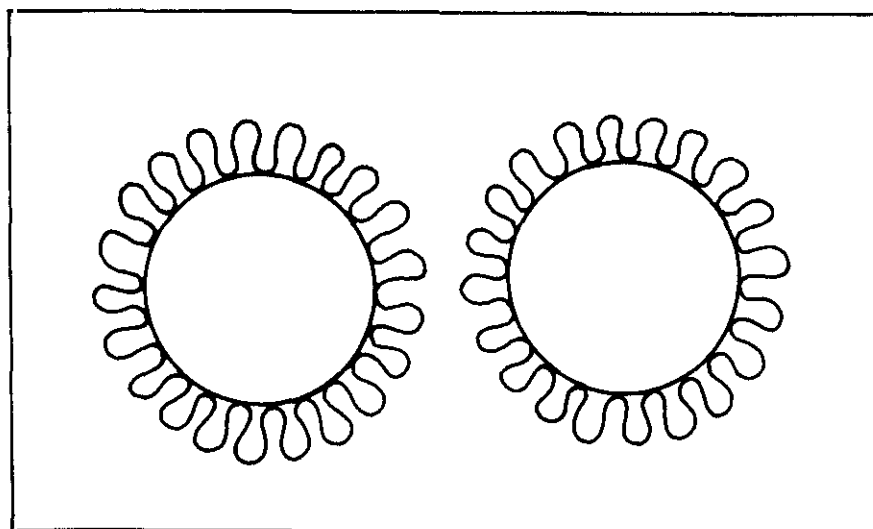


Figura 4.2.1.- Representación del modelo de estabilización estérica.

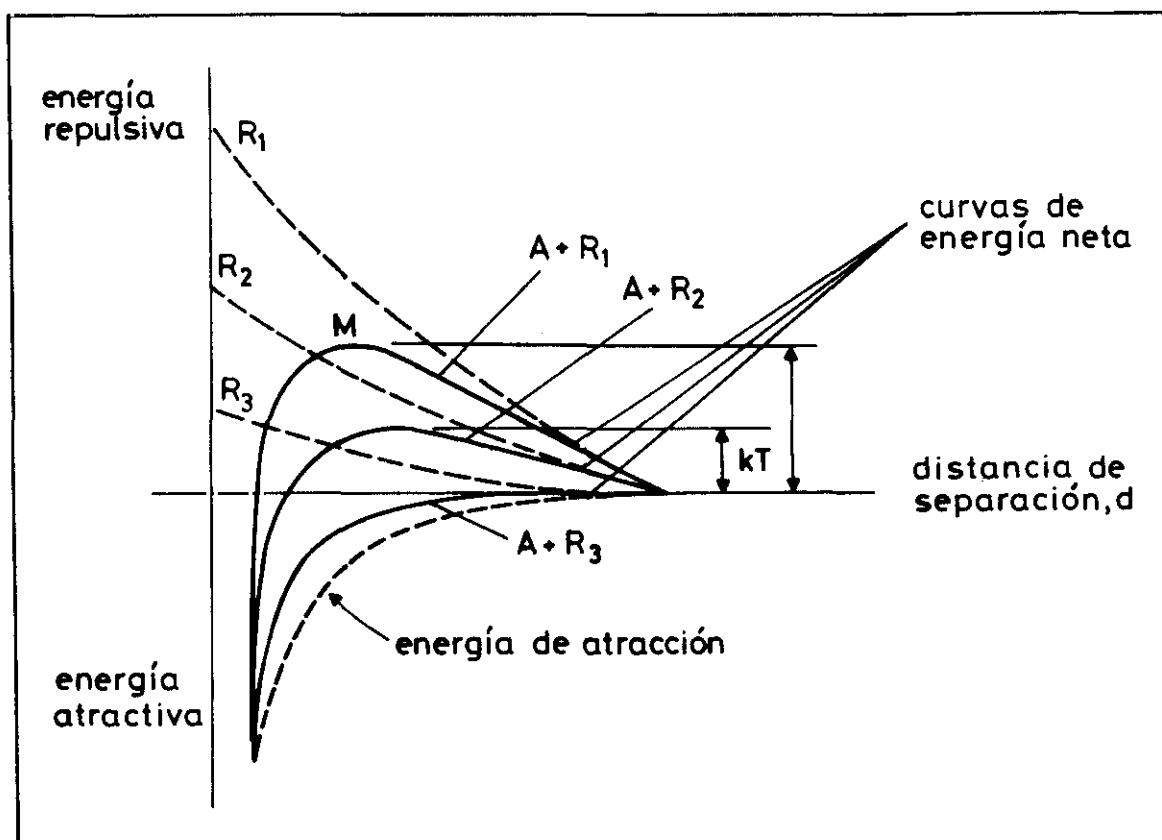


Figura 4.2.2.- Distribución de energía potencial neta.

La interpretación de las energías netas es la siguiente: cuando dos partículas se aproximan, la energía neta se incrementa hasta un máximo, M. Este incremento representa la repulsión entre partículas. Para distancias más pequeñas que la correspondiente a M, existe la atracción; por tanto, para que se produzca la floculación las partículas deben tener energías mayores que las del máximo de la curva de energía neta.

Las partículas pueden aumentar su energía por la agitación o por el movimiento browniano en el que las moléculas transfieren por colisión sus energías cinéticas a las partículas. La energía cinética media de una molécula es $3/2 kT$, donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, es decir, la energía cinética media del movimiento browniano, es proporcional a la temperatura absoluta. Algunas de las moléculas poseen energías más grandes que el valor medio, otras las tienen menores y su distribución frecuencia-velocidad obedece a la ley de la distribución de Maxwell (Díaz-Peña, M. y Orig Mutaner D., 1975).

Por tanto, las partículas reciben una energía de aproximadamente $3/2 kT$ de las moléculas del fluido. Cuando el nivel de máxima energía está alrededor de $20 kT$, la suspensión será estable (curva A + R1), ya que la energía molecular transferida del fluido a las partículas no es capaz de superar la energía máxima. En un nivel de aproximadamente kT , tiene lugar la floculación lenta (curva A + R2) y cuando no hay máximo positivo, es decir, cuando las fuerzas repulsivas son débiles, tiene lugar la floculación rápida (curva A + R3) (González, J., 1983).

Vermey y Overbeek (1948) demostraron que puede existir un mínimo secundario en la curva de energía potencial neta (Figura 4.2.3), situado a distancias de separación comparativamente grandes. Cuando el máximo de energía es lo suficientemente alto para impedir la floculación en el mínimo primario, las partículas mayores que las coloidales pueden flocular en el mínimo secundario. Dado que la barrera de potencial de este mínimo es mas baja que la del primario, la floculación será mas reversible en aquél que en este último.

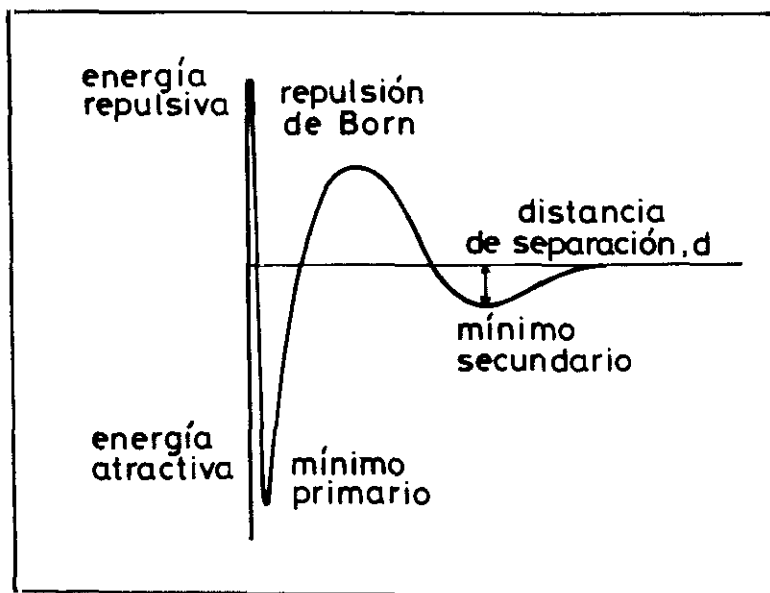


Figura 4.2.3.- Curva de energía neta debido a la repulsión de Born.

La aplicación de la teoría DLVO permite establecer las siguientes generalidades (Pelton R., 1993):

- Un aumento de la concentración de electrolito disminuye el máximo primario de la curva de energía potencial favoreciendo la floculación.
- La floculación puede producirse si el potencial superficial es menor de ± 10 mV.
- La floculación ocurre si las superficies están cargadas opuestamente.
- En algunos casos una floculación débil y reversible tiene lugar en el mínimo secundario.
- La floculación en el mínimo primario es prácticamente irreversible.

4.3.- MECANISMO DE DESESTABILIZACION DE LAS SUSPENSIONES

Como ya se expuesto, las fibras presentan una carga superficial negativa, la cuál atraerá iones positivos de la solución originando un potencial zeta que determina la magnitud de las fuerzas repulsivas; por otra parte, existen las fuerzas atractivas de London van der Waals debidas a los momentos dipolares fluctuantes de los átomos.

Por tanto, para desestabilizar las suspensiones caben dos posibilidades:

- Reducir las fuerzas repulsivas.
- Aumentar las fuerzas atractivas.

Por ello el mecanismo de la floculación dependerá de la naturaleza de las partículas y del tipo de reactivo utilizado, ya que mientras unos modifican las condiciones de la doble capa eléctrica y causan inestabilidad al reducir las fuerzas repulsivas, otros usan su energía de enlace para unir las partículas. También hay que tener en cuenta que las partículas desestabilizadas pueden ser, por si mismas, capaces de agruparse o bien precisar de la acción de un agente, capaz de dar lugar a la aparición de enlaces entre las partículas. Estos enlaces suelen ser débiles, por lo que la posibilidad de formación y estabilidad de agregados dependen, en forma inversa, de la agitación del medio.

El proceso, de acuerdo con esta idea, es el resultado de dos acciones distintas e independientes:

- Anulación del potencial zeta de la doble capa de las partículas coloidales mediante mecanismos de agregación o de adsorción.
- Aglomeración de los coloides descargados como resultado de una serie de choques, favorecidos por un proceso mecánico moderado.

Los términos "coagulación" y "floculación" pueden ser usados indiscriminadamente en química para describir el proceso de agregación. Sin embargo, algunos autores los diferencian, dependiendo del tipo de flóculos formados (compactos o poco compactos), del agente de floculación utilizado (inorgánico u orgánico), de las etapas de floculación (disminución de las fuerzas repulsivas, actuación de las fuerzas atractivas formando los agregados), etc (Everett D.H., 1972).

En el presente trabajo se va a seguir la terminología de La Mer y Headly excepto en el caso en el que específicamente se indique lo contrario (Poole, J.B. y Doyle D., 1966). Por lo tanto, el término "coagulación" se utiliza para describir la desestabilización de dispersiones coloidales usando iones que causan la disminución del potencial zeta de una partícula y el de "floculación" para la agregación de suspensiones coloidales por acción de polímeros de elevado peso molecular, los cuales actúan formando "puentes" entre las partículas sólidas.

Estas designaciones no han sido universalmente aceptadas, ya que en la mayoría de los casos existe una combinación de los dos procesos, y un mismo aditivo puede provocar ambos fenómenos al mismo tiempo. Por esta razón algunos autores utilizan el término floculación con independencia del mecanismo.

Los principales mecanismos de floculación que pueden tener lugar de forma general son (Akers R., 1976; Weber W.J., 1972; Packham R.F., 1977; Ives K.R., 1978):

- compresión de la doble capa eléctrica,
- reducción del potencial electrocinético,
- atracción electrostática,
- formación de parches o de mosaico dependiendo de la cadena del polímero; y,

- formación de puentes que pueden ser puentes de hidrógeno o enlaces iónicos o covalentes.

Compresión de la doble capa electrica

Cuando la concentración de cationes en agua aumenta, el espesor de la capa difusa en la doble capa eléctrica necesario para la electroneutralización de la carga superficial de la partícula disminuye. De este modo se reduce la repulsión entre las partículas y la suspensión se desestabiliza. Este mecanismo tiene lugar en presencia de sales inorgánicas, especialmente en presencia de iones monovalentes que afectan principalmente a la capa difusa y por lo tanto influyen poco sobre el potencial zeta de la suspensión (Sennett P. y Olivier J.P., 1965).

Mecanismo por reducción del potencial electrocinético

En el caso de que exista una absorción específica de iones sobre la superficie de la partícula, se produce una disminución del potencial zeta que reduce considerablemente las fuerzas repulsivas y la máxima energía neta de potencial, y por tanto, permite la actuación de las fuerzas atractivas, produciéndose la coagulación del sistema (James R.O. y col., 1977; Matijevic E., 1973; Stumm W. y O'Melia C.R., 1968).

Este mecanismo tiene lugar cuando los cationes se unen químicamente a la superficie de las partículas. De este modo, la carga de la partícula puede ser parcial o totalmente neutralizada. La coagulación tiene lugar en el punto isoeléctrico del sistema.

No todos los cationes producen el mismo efecto en la reducción del potencial electrocinético sino que dependen de su valencia. Cuanto mas elevada sea ésta mayor será la reducción del potencial electrocinético para una concentración de electrolito dada. Los electrolitos utilizados comúnmente con este fin son las sales de aluminio y de hierro. Estas sales están total o parcialmente hidrolizadas en función del pH del medio. El grado de absorción sobre las partículas será función del grado de hidrólisis del coagulante.

La regla de Schulze-Hardy expresa las relaciones entre la concentración molar de los iones mono, di y trivalentes requerida para la coagulación como:

$$1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 \quad (4.55)$$

y que la velocidad de formación de los agregados se hace diez veces mayor cuando la valencia aumenta en una unidad.

Sin embargo, iones de alta valencia a elevadas concentraciones, pueden invertir el signo del potencial electrocinético y pueden conducir a la reestabilización de la suspensión.

Riddick (1965) ha establecido una relación práctica entre la estabilidad de los coloides y el potencial zeta, que se resume en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1.- Relación entre la estabilidad de los coloides y el potencial zeta.

Valores del potencial zeta	Características de la suspensión
+3 a 0 mV	Aglomeración máxima y precipitación
-1 a -5 mV	Excelente aglomeración y precipitación
-5 a -10 mV	Buena aglomeración y precipitación
-11 a -20 mV	Comienzo de la aglomeración
-21 a -30 mV	Ligera estabilidad
-31 a -40 mV	Sin agregados. Estabilidad media
-41 a -50 mV	Buena estabilidad
-51 a -60 mV	Estabilidad muy buena
-61 a -80 mV	Excelente estabilidad
-81 a -100 mV	Estabilidad máxima

Mecanismo por atracción electrostática

Está ampliamente demostrado que los componentes de las suspensiones de pasta adquieren una carga superficial negativa. De tal modo que la atracción electrostática como mecanismo de floculación entre las cargas, finos y fibras no es posible. Allince y Lepoutre (1973; 1983) recomiendan aprovechar dicha circunstancia utilizando cargas que desarrollen una carga superficial positiva, sin embargo no existe información sobre el desarrollo de esta idea a escala industrial.

Mecanismo por formación de parches.

Cuando se produce la adición de polielectrolitos catiónicos de

bajo y medio peso molecular (< 100000) y alta densidad de carga (> 4 meq de carga/g) a suspensiones de partículas cargadas negativamente, se cree que las partículas de polímero son adsorbidas completamente por la superficie de las partículas formando "parches" de carga positiva como se representa en la figura 4.3.1 (Gregory, J., 1973).

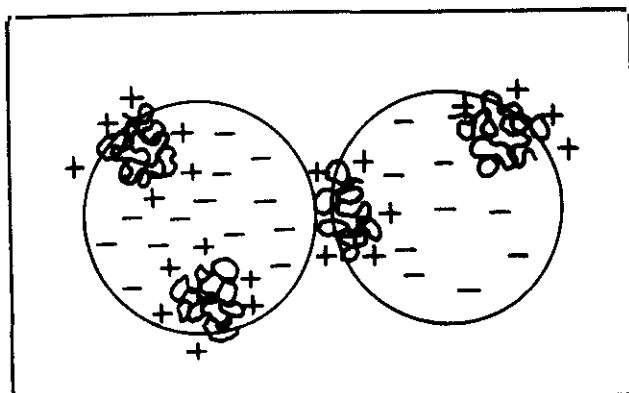


Figura 4.3.1.- Representación esquemática del modelo de floculación por parches.

El parche formado cambia la carga aniónica de la superficie de la partícula en esa zona mientras que el resto de la partícula conserva su carga negativa.

Una vez que el polielectrolito ha sido adsorbido, los parches cargados positivamente son atraídos por las regiones negativas de la superficie de otra partícula, de tal forma, que el efecto de la atracción electrostática permite que actúen las fuerzas de Van der Waals causando la aglomeración de las partículas. De este modo, se forman los denominados "soft flocs" o flóculos blandos, los cuales se dispersan fácilmente debido a la acción de fuerzas de cizalla y se refloculan una vez que la turbulencia ha disminuido. De acuerdo con este mecanismo la floculación no tiene porque ocurrir en el punto isoeléctrico del sistema.

Mecanismo de mosaico de carga

El mecanismo de floculación debido a la formación de un mosaico de carga sobre la superficie de las partículas en suspensión puede ser considerado como un caso particular del mecanismo de formación de parches.

La diferencia se debe al tamaño de los parches de carga formados

sobre la superficie de las partículas, que depende de la longitud de la cadena de polímero. De este modo, los polímeros de cadena más corta producirán la floculación por formación de parches pequeños según el mecanismo de mosaico de carga, mientras que los polímeros de cadenas más largas seguirán el tradicional modelo de parches.

Mecanismo por formación de puentes de hidrógeno

La segunda posibilidad de favorecer la floculación consiste en la adición de un reactivo el cual, mediante la creación de enlaces supere la energía de repulsión de las partículas. En este caso es necesario que las dimensiones del polímero sea mayor que el espesor de la doble capa eléctrica, que en el sistema objeto de estudio varía entre 2 y 10 nm.

El enlace de hidrógeno es un enlace químico débil, de 2 a 10 kcal/mol, que existe debido a la interacción mutua entre los átomos de hidrógeno situados en la molécula del polímero en forma de grupos activos OH, NH₂, o COOH y los átomos fuertemente electronegativos, como por ejemplo el oxígeno, el azufre, etc. de la superficie del sólido.

Este mecanismo se desarrolla en presencia de la mayor parte de los polímeros naturales, que, cuando están en agua, existen como agregados polimoleculares y no en un estado verdaderamente disuelto. Por tanto, si se dispersa un floculante de polímero natural en la suspensión, éste será rápidamente absorbido sobre la superficie del sólido mediante enlaces de hidrógeno. Aunque la energía de los enlaces es pequeña, normalmente existirá un gran número de enlaces entre las moléculas de floculante y las partículas, produciendo fuerzas suficientes para contrarrestar la repulsión de la doble capa y flocular suspensiones estables.

No obstante, el mecanismo depende del grado de dispersión del polímero natural, ya que cuando están en forma de partículas semicoloidales la floculación tiene lugar mediante el enlace de hidrógeno, pero si están completamente disueltas, es decir, el floculante está como moléculas individuales y bien extendido, la floculación tiene lugar, además, por la formación de "puentes" debido a enlaces iónicos y covalentes.

Mecanismo por la formación de puentes

La floculación de materiales coloidales por polielectrolitos de alto peso molecular (> 100000) se cree que tiene lugar por el mecanismo de formación de puentes entre las partículas (LaMer V. K. y Healy T.W., 1963; Fleer G.J. y Lyklema J., 1974). Este mecanismo requiere que la cadena de polímero sea adsorbida por una partícula con una serie de lazos y colas que se extienden hacia la fase líquida mas allá de la doble capa eléctrica. Cuando otra partícula negativa esté lo suficientemente cerca, como para que la cadena del polímero extendida pueda ser adsorbida por ella, se forma un puente físico entre las dos partículas. Este flóculo elemental crece, formando puentes con otras partículas hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre la formación y ruptura de los flóculos. Esto es debido a que el mecanismo de floculación por formación de puentes depende de la frecuencia de colisiones entre las partículas. La reducción del potencial mediante la adsorción de iones de polímero cargados opuestamente influyen en la doble capa pero en este caso la repulsión entre las dobles capas eléctricas no va a afectar al mecanismo de floculación, de modo que el máximo de floculación se puede obtener en condiciones lejanas al punto isoeléctrico del sistema (DiMarzio E.A. y McCrackin, 1965; Hoeve C.A. y col., 1965; Silberberg A., 1968; Hoeve C.A., 1970; Hesselink F.T., 1972).

Este proceso de floculación por la formación de puentes ha sido representado por Merrill, Mc Carty y Olson (Merrill F. y col, 1968) como una consecuencia de tres fases:

a) Adsorción de floculante en la superficie del sólido

La hipótesis de formación de puentes requiere que la cadena del floculante sea adsorbida sobre la superficie del sólido. Los cálculos efectuados demuestran que si la interacción de la cadena molecular con la superficie es fuerte $E \geq 4 kT$, el número de segmentos de la molécula del polímero que se fijan en la superficie del sólido es directamente proporcional a la masa molecular del polímero, y la cadena del polímero puede adherirse totalmente a la superficie (ver figura 4.3.2). Cuando la interacción es débil (variación de la energía potencial $< 2kT$) la cantidad de segmentos atraídos a la superficie son proporcionales a la raíz cuadrada de la masa molecular, es decir, sustancialmente menor. En este caso la molécula se une a la

superficie del sólido solamente en una serie de puntos y el resto de la cadena se proyecta dentro de la fase líquida y fuera de la interfase sólido-líquido. (ver figura 4.3.2.b).

La naturaleza del proceso de adsorción depende de la configuración del floculante en disolución, de su estructura, solubilidad, pH, conductividad, etc.

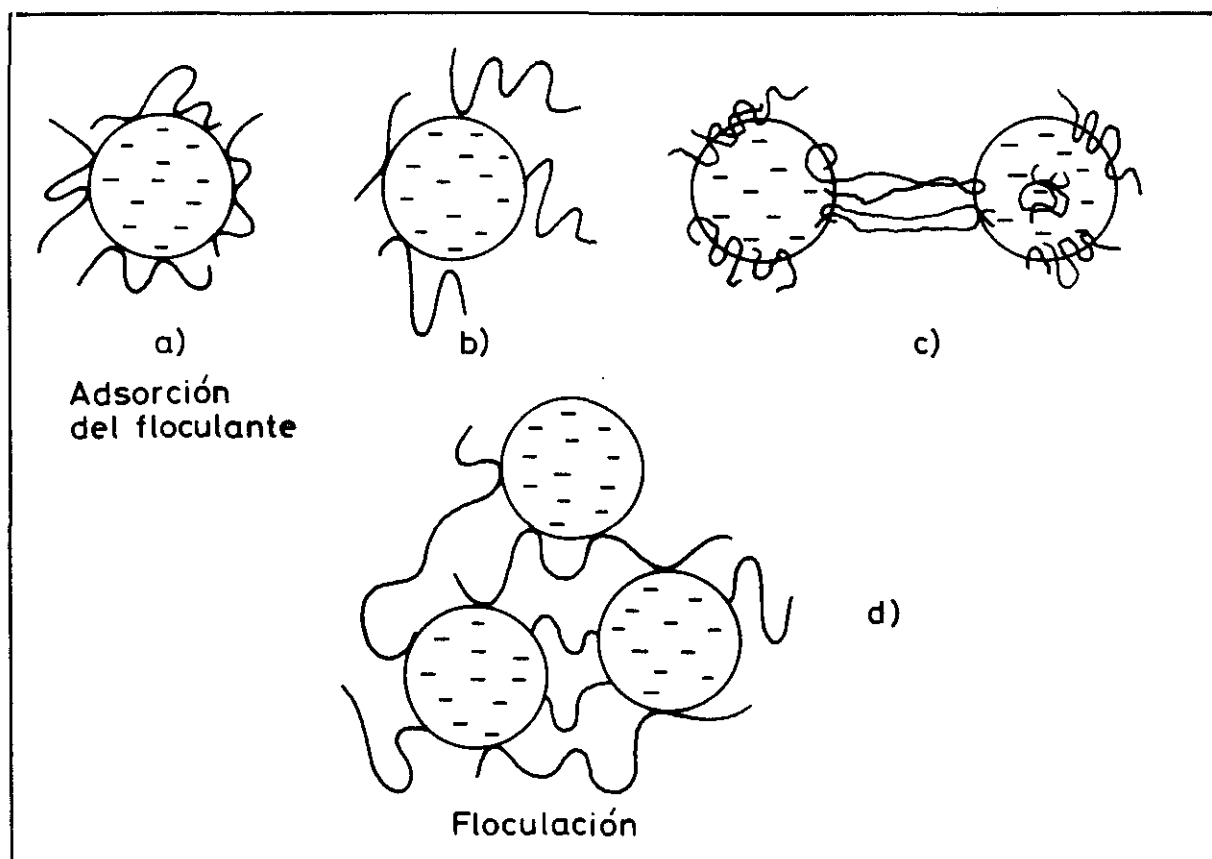


Figura 4.3.2.- Fases de la floculación por el mecanismo de la formación de puentes.

- a) El polielectrolito de alto peso molecular cargado positivamente es adsorbido sobre la superficie negativa de la partícula.
- b) Los lazos y colas del polímero se extienden hacia en medio de dispersión.
- c) Los lazos y colas del polielectrolito adsorbido se adsorben sobre una segunda partícula, formando un puente entre las otras partículas
- d) Formación de agregados que permiten la floculación

Las fuerzas de unión entre el floculante y la superficie sólida dependen de la naturaleza de ambos materiales y de las condiciones de la disolución, pero la adsorción tiene lugar mediante el enlace de hidrógeno principalmente, ya que aunque las energías involucradas en el enlace de hidrógeno son muy bajas por cada punto activo, la energía global sobre muchos puntos, es suficiente para que se produzca este fenómeno.

b) Colisión de una partícula cubierta de polímero con otra

En esta etapa, el floculante fijo sobre cada partícula tiende a unirse a las partículas vecinas creando un conjunto de puentes entre ellas y suprimiendo toda clase de movimiento aislado de cada partícula, puesto que se encuentran finalmente en contacto y se mantienen juntas. (ver figura 4.3.2.c).

La floculación de partículas cubiertas en su superficie de polímero, seguirá el modelo de Smoluchowski con un radio de colisión modificado (Blazy P., 1973).

c) Evolución de los flóculos

En esta etapa las partículas forman agregados que crecen y sedimentan (ver figura 4.3.2.d). Los puntos discutidos en el apartado b se aplican también a la etapa final de la floculación.

En ausencia de fuerzas turbulentas, las colisiones entre las fibras y las cargas resultan del movimiento Browniano, el cuál tiende a favorecer las colisiones entre partículas de diferente tamaño, por ejemplo, fibra-carga. Sin embargo, en régimen turbulento hay que considerar también la difusividad turbulenta, de modo que el mecanismo de transporte predominante dependerá del tamaño de las partículas (Levich V.G., 1962; Brandrup J. y Immergut E.U., 1975). De este modo, las moléculas de polímero, debido a su pequeño tamaño serán transportadas mediante la difusividad turbulenta y por lo tanto su velocidad será considerablemente menor (Stratton R., 1983).

El mecanismo de floculación por formación de puentes origina los denominados "hard flocs" o flóculos duros los cuales son difíciles de dispersar por la acción de fuerzas de cizalla pero una vez dispersos difícilmente vuelven a reflocular (Kitchener J.A., 1972; Teot A.S. y Daniels S.,

1969).

Mecanismo por oclusión de la carga en la red de polímero

En la figura 4.3.3 se representa el modelo de floculación propuesto por Lidström y Glad-Nordmark (1984). Este modelo se basa en una floculación compleja de dos polímeros donde las cadenas largas de polióxido de etileno están entrecruzadas con las moléculas de una resina catiónica. La floculación tiene lugar en presencia de fibras y cuando el sistema está agitado, poniendo de manifiesto que sólo en estos casos la red de polímeros es capaz de flocular las partículas de carga.

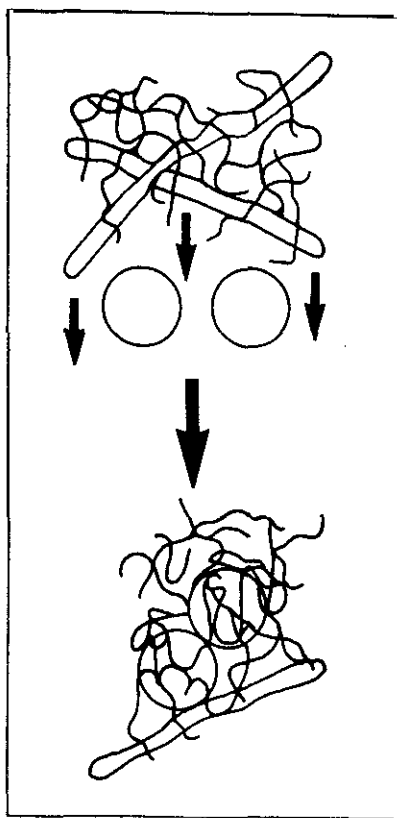


Figura 4.3.3.- Representación del modelo de oclusión de las partículas de carga en la red de polímero.

En condiciones de laboratorio, es posible aislar los diferentes mecanismos de floculación de acuerdo con las condiciones de trabajo empleadas. Sin embargo, el fenómeno de floculación durante la fabricación de papel es extremadamente complejo y no solo afecta a la retención sino que también influye en el drenaje, en la formación y en las propiedades finales de la hoja de papel. Esto nos da una idea de

que ningún mecanismo simple permite explicar el modo de actuación de un floculante en la máquina de papel. Es decir, varios mecanismos pueden actuar simultáneamente y el mecanismo dominante en un determinado momento dependerá de las características del polímero, del punto de adición del mismo, de las fuerzas de cizalla existentes en ese punto, de la presencia de sustancias disueltas y coloidales procedentes de las materias primas o de las aguas de recirculación, etc.

4.4.- PROPIEDADES REOLOGICAS DE LAS SUSPENSIONES DE PASTA

El comportamiento reológico de las suspensiones de pasta de papel tiene gran importancia en los distintos procesos que tienen lugar en la parte húmeda de la fabricación de papel. Para comprender la floculación mecánica de las fibras, su relación con la formación, y la influencia de las fuerzas de cizalla sobre el efecto de los polímeros y sobre la retención es necesario conocer las características de flujo de las suspensiones de pasta (D'Incau S., 1983; Kerekes R.J., 1983 a); Dodson C.T. y Fekin, K., 1991).

Desde el punto de vista de la Mecánica de Fluidos el estudio de este tipo de suspensiones es complejo puesto que la presencia de fibras afecta al comportamiento Newtoniano de la disolución acuosa. Las fibras originan una transferencia más eficaz de las tensiones de cizalla en el seno del flujo, que aumentan los coeficientes de transferencia de cantidad de movimiento. Una parte de dichas tensiones surge de las propias fibras, dependiendo de su orientación, flexibilidad, geometría, etc. Por otro lado, las fibras modifican los tamaños y la distribución de los vórtices así como sus intensidades y tasas de formación y decaimiento cambiando las características de flujo.

En régimen laminar, la presencia de las fibras origina una distribución de velocidades más uniforme, debido a que la parte de la fibra que se encuentra en la región más lenta frena a la parte de la misma fibra que se encuentra en la región más rápida. El efecto es tanto mayor, cuanto más elevada es la concentración de fibras, debido a la formación de redes tridimensionales por entrecruzamiento de las mismas. Por este motivo, cuando una suspensión fluye a bajas velocidades por una tubería se forma un tapón de fibras similar a un sólido que avanza como un "todo". La presencia de este tapón se traduce en la aparición de una presión adicional sobre la pared de la tubería, que se suma a la hidrostática y en un aumento de la resistencia la

flujo (Longdill y Duffy, 1988).

De este modo, las propiedades de las fibras, y especialmente su tendencia a flocular, determinan las propiedades fluidodinámicas de las suspensiones de pastas, las cuales se van a caracterizar a partir de la medida del par generado bajo distintos gradientes de velocidad, y por lo tanto, de la viscosidad.

La medida de la curva de comportamiento al flujo a partir de los viscosímetros comerciales no es satisfactoria. Esto es debido a la heterogeneidad de la suspensión y a la separación de fases de tal modo que la geometría y dimensiones del viscosímetro influyen en las medidas, de modo que los elementos móviles y fijos del viscosímetro crean una estructura reticular de fibras distintas de las reales, obteniéndose valores semejantes a la viscosidad del agua por no existir un buen contacto entre las fibras y el rotor del viscosímetro. Por esta razón, como paso previo a la investigación desarrollada, fue necesario el diseño, puesta a punto y calibración de un viscosímetro que permitiese el estudio de las suspensiones de pasta.

4.4.1.- MODELOS REOLOGICOS

La Reología es la Ciencia que estudia las relaciones entre las fuerzas de contacto o tensiones y el movimiento y consiguiente deformación de los fluidos (Costa, E., 1984). Cuando un fluido se somete a la acción de fuerzas de cizalla se pueden encontrar diferentes respuestas de acuerdo con los siguientes modelos :

- A.- Fluidos Newtonianos:** Tienen comportamiento Newtoniano todos aquellos fluidos para los que existe una relación lineal entre la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad. Siendo la viscosidad, la constante de proporcionalidad.

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} = \mu \gamma \quad (4.56)$$

τ : tensión de cizalla, $N \cdot m^{-2}$

μ : viscosidad, $Kg \cdot m \cdot s^{-1}$

γ : deformación angular s^{-1}

La viscosidad puede definirse como la fricción interna entre dos capas adyacentes de un fluido debida a la atracción molecular que la hace oponerse a su tendencia a fluir. La viscosidad es función de la naturaleza del fluido, de la temperatura, de la presión, del gradiente de velocidad y del tiempo.

Los fluidos Newtonianos se caracterizan porque su viscosidad es independiente del gradiente de velocidad y del tiempo. Son fluidos Newtonianos el agua, la mayor parte de los líquidos orgánicos (excepto si su peso molecular es muy elevado) y los gases (a temperaturas no muy altas).

B.- Fluidos no Newtonianos: Son aquellos fluidos en los que la relación entre la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad no es lineal. Este grupo puede subdividirse a su vez en varios subgrupos:

B.1- Fluidos independientes del tiempo, para los que la deformación depende únicamente de la magnitud de la tensión de cizalla aplicada. También se denominan fluidos viscosos no Newtonianos. Este grupo, a su vez se divide en dos, dependiendo de si los fluidos presentan límite de fluencia o no.

- Fluidos que presentan límite de fluencia
 - Fluidos plásticos de Bingham
 - Fluidos plásticos reales
- Fluidos que no presentan límite de fluencia
 - fluidos pseudoplásticos
 - fluidos dilatantes

B.2. - Fluidos dependientes del tiempo, en los cuales la deformación es una función de la magnitud y duración de las fuerzas de cizalla y también del tiempo transcurrido entre aplicaciones sucesivas de las fuerzas de cizalla.

- Fluidos tixotrópicos
- Fluidos reopécticos

- B.3. - Fluidos viscoelásticos, son aquellos que presentan una recuperación parcial una vez que desaparecen las fuerzas de cizalla deformantes. Estos materiales poseen propiedades características de los fluidos y, además, de los sólidos elásticos.

A continuación se trata con mas detalle los modelos reológicos de mas interés, en relación a las características de las suspensiones de pastas de celulosa.

Fluidos que presentan límite de fluencia

El comportamiento de los fluidos que presentan límite de fluencia se debe a la estructura tridimensional interna que presentan. Dicha estructura es capaz de resistir tensiones de cizalla menores a su valor de fluencia (τ_0) sin acusar deformación apreciable. Cuando las tensiones de cizalla son mayores al límite de fluencia, o tensión crítica, el fluido empieza a fluir presentando un comportamiento Newtoniano. Asimismo, se considera que la estructura interna se reconstituye cuando la tensión a la que ha sido sometido es menor que la tensión crítica del fluido. Entre los modelos reológicos propuestos, destaca el denominado "plástico de Bingham", que viene dado por la expresión:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (4.57)$$

τ_0 : tensión límite de fluencia

μ_p : viscosidad plástica

Por analogía con los fluidos Newtonianos se define la "viscosidad aparente" que en este, caso viene dada por la siguiente ecuación:

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_0}{\gamma} \quad (4.58)$$

donde se pone de manifiesto que la viscosidad aparente decrece con el aumento de la tasa de deformación angular o gradiente de velocidad. Ejemplos clásicos que presentan este modelo reológico son: margarina, grasas, jabón, etc.

Fluidos que no presentan límite de fluencia

Entre los fluidos que no presentan límite de fluencia se encuentran los fluidos pseudoplásticos y dilatantes.

Los fluidos pseudoplásticos se caracterizan por tener una relación lineal entre la tensión de cizalla y el gradiente de velocidad a muy bajas o muy altas tasas de deformación angular, mientras que para tasas de deformación intermedias las tensiones de cizalla aumentan menos rápidamente que las tasas de deformación, produciéndose una relajación del material (Figura 4.4.1).

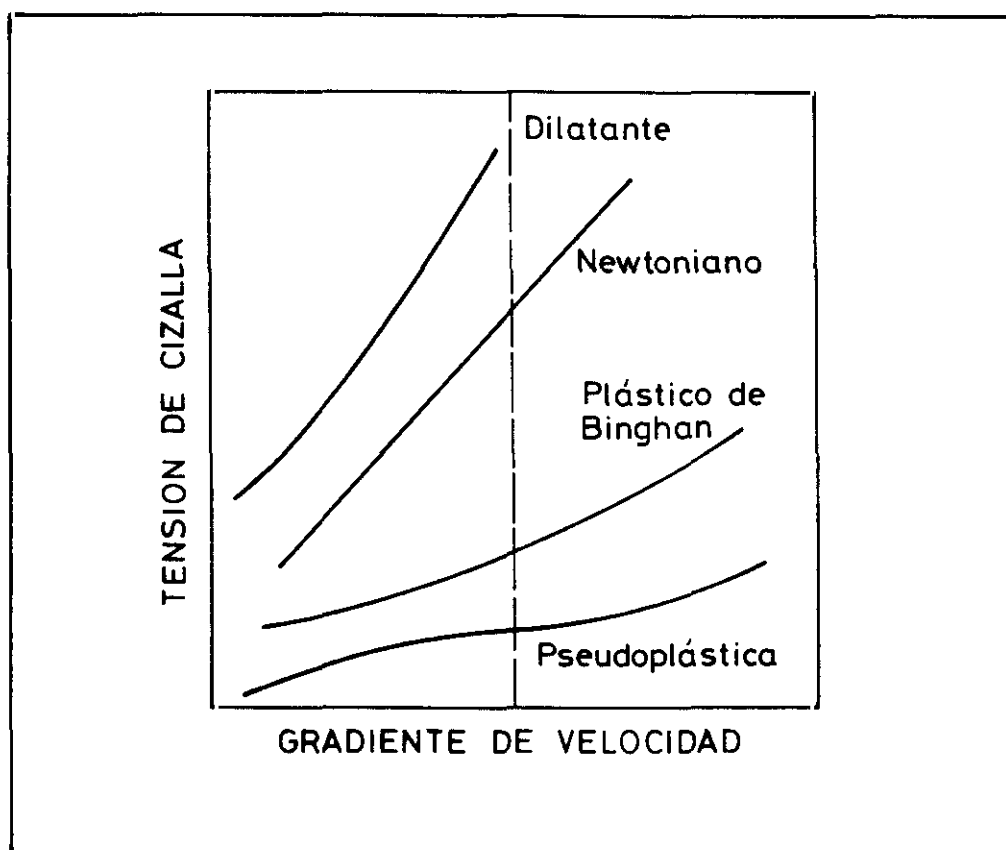


Figura 4.4.1.- Modelos reológicos clásicos

La pendiente de la parte lineal de la curva a tasas de cortadura muy altas, se denomina "viscosidad en contadura infinita" y la pendiente para bajas tasas de deformación "viscosidad a tasa de cortadura nula".

De los múltiples modelos y expresiones reológicas propuestas para representar el comportamiento pseudoplástico, la mas utilizada es la de Ostwald de Waele o ley de la potencia.

$$\tau = K \gamma^n \quad (4.59)$$

Su representación en un sistema de referencia de escala logarítmica, es una línea recta de pendiente n , denominada "índice de comportamiento al flujo" que varía desde uno hasta cero a medida que aumenta la pseudoplasticidad, y ordenada en el origen K , conocida como "índice de consistencia". Las dimensiones del índice de consistencia dependen del valor de n , que es adimensional.

De acuerdo con la ley de la potencia la viscosidad aparente viene dada por:

$$\mu_a = K \gamma^{n-1} \quad (4.60)$$

como n es menor que la unidad, la ecuación anterior muestra que la viscosidad aparente decrece con el aumento de la tasa de deformación.

El comportamiento Newtoniano observado para altas y bajas tasas de cortadura se puede explicar por una completa orientación o desorientación de las partículas en dispersión. El comportamiento pseudoplástico es también compatible con la existencia de partículas altamente solvatadas en dispersión. En este caso la progresiva acción de las fuerzas de cizalla sobre las capas solvatadas daría lugar a una disminución de la interacción entre las partículas, al disminuir su tamaño efectivo, originando una reducción de la viscosidad aparente. Estos cambios se producen rápidamente de modo que no son detectables con los equipos actuales de medida por lo que este comportamiento se considera independiente del tiempo.

Entre los fluidos pseudoplásticos se encuentran la mayor parte de los fluidos no Newtonianos, son ejemplos clásicos: soluciones de goma, adhesivos, mayonesa, pinturas, etc.

Los fluidos dilatantes se caracterizan porque su viscosidad aparente aumenta con el incremento del gradiente de velocidad. Su comportamiento se ajusta normalmente a la ley de la potencia, pero en este, caso el índice de comportamiento al flujo, n , es mayor que la unidad.

Una explicación de este comportamiento en el caso de suspensiones se debe a Reynolds, quién sugirió que las partículas en una dispersión concentrada en reposo estarían orientadas de tal manera que el espacio vacío fuera mínimo. El aumento del volumen vacío originado por la acción de cortadura trae como consecuencia que no todas las partículas estén rodeadas por la fase continua, entrando en contacto directo entre ellas, lo que produce el aumento de la viscosidad aparente. En los materiales dilatantes se han observado dos fenómenos: una dilatación volumétrica, debido al aumento del volumen total bajo la acción de las fuerzas de cizalla; y una dilatación reológica, que se refiere al aumento de la viscosidad aparente, siendo esta propiedad la que caracteriza a los fluidos dilatantes.

Entre los fluidos clásicos que presentan este comportamiento destacan: arena húmeda, suspensiones acuosas de almidón, fécula, dióxido de titanio, etc.

Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo

Los fluidos no newtonianos dependientes del tiempo pueden subdividirse en tixotrópicos y reopéxicos según que la tensión de cizalla sea una función decreciente o creciente del tiempo (ver figura 4.4.2).

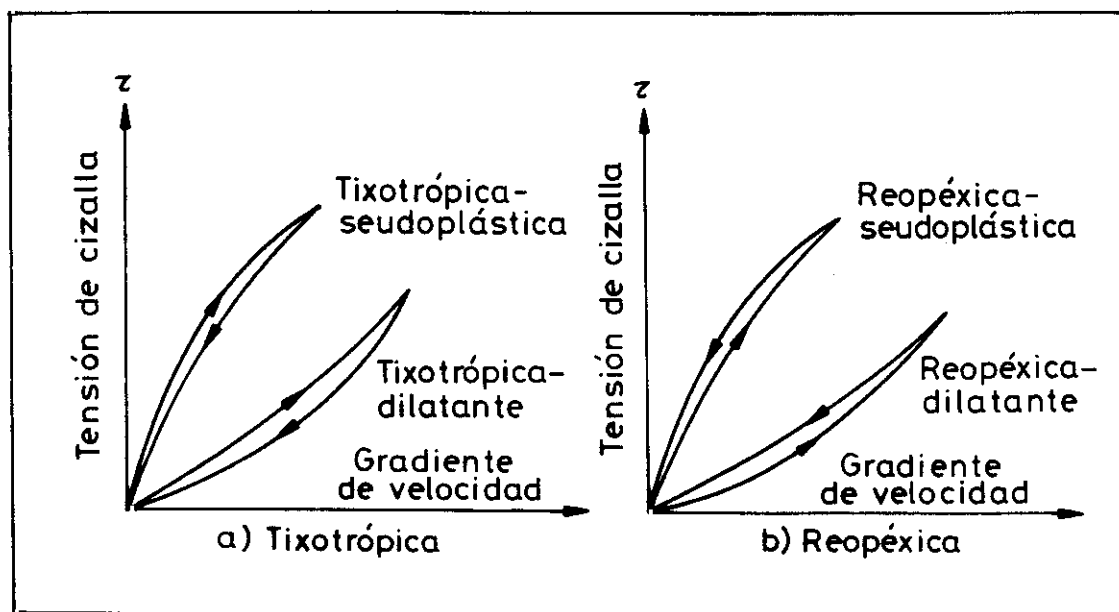


Figura 4.4.2.- Fluidos tixotrópicos y reopéxicos

Los materiales tixotrópicos se caracterizan por una disminución reversible de la tensión de cizalla con el tiempo, para un gradiente de velocidad y una temperatura constantes. La tensión de cizalla tiende a un valor límite dependiendo del equilibrio estructural interno del fluido bajo la tasa de deformación a la que se encuentra sometido. Si se completa el ciclo de la curva de flujo según una evolución cerrada, en la que la velocidad de deformación se aumenta hasta un máximo y posteriormente se disminuye a incrementos constantes, se observa un ciclo de histéresis, cuya localización en el diagrama de flujo depende de la historia del material a lo largo del tiempo.

El comportamiento tixotrópico se puede comparar con el comportamiento pseudoplástico, siendo la escala de tiempos el factor diferenciador. Entre los materiales que presentan este comportamiento caben destacar: grasas, pinturas, tintas de impresión, etc.

Los fluidos con comportamiento reopéxico se caracterizan por el aumento reversible de la tensión de cizalla con el tiempo, para una velocidad de deformación dada y una temperatura constante. En este caso también se observa un ciclo de histéresis que depende de la historia del fluido. Este comportamiento se explica de forma análoga a la dilatancia, pero en este caso, los cambios estructurales involucrados requieren periodos de tiempo más largos.

Como ejemplo de este comportamiento destacan: suspensiones de arcilla bentonita, suspensiones de pentóxido de vanadio, etc.

Fluidos viscoelásticos

Los fluidos viscoelásticos presentan propiedades viscosas y elásticas. En un sólido elástico de Hooke, la tensión que corresponde a una deformación determinada es independiente del tiempo, sin embargo, en este caso la tensión se disipará gradualmente. Por otra parte, en contraposición a los fluidos viscosos, los viscoelásticos recuperan gradualmente parte de la deformación originada cuando cesa la acción perturbadora.

Las propiedades reológicas de estos fluidos en un instante dependen del estado inmediatamente anterior del material, de forma que en la ecuación reológica hay que incluir las derivadas respecto al tiempo de la tensión de cizalla y de la tasa de deformación angular.

Una de las ecuaciones más utilizadas es la propuesta por Olroyd, que coincide con la propuesta por Frölich y Sack para definir el comportamiento de una dispersión diluida de esferas sólidas elásticas idénticas en un fluido Newtoniano.

$$\tau + \lambda_1 \frac{d\tau}{dt} = \frac{\mu^*}{9} \left[\frac{d\gamma}{dt} + \lambda_2 \frac{d^2\gamma}{dt^2} \right] \quad (4.61)$$

donde:

μ^* : viscosidad newtoniana observada a muy pequeñas tasas de deformación angular.

λ_1 y λ_2 : tiempos de relajación

4.4.2.- VARIABLES REOLOGICAS

Dentro de las variables que afectan a los fenómenos reológicos, se han considerado de un modo general a aquellas que afectan a todos los fluidos y en particular a las variables que son características de las suspensiones de pasta.

La principal variable reológica objeto de estudio ha sido la viscosidad la cual, a su vez está influida por numerosas variables, algunas de las cuales se resumen a continuación:

- **Temperatura.** Uno de los factores que mas afectan al comportamiento reológico de un material es la temperatura, de tal forma que es necesario determinar la viscosidad a temperatura constante y conocida.
- **Gradiente de velocidad.** En el estudio reológico de fluidos no Newtonianos es necesario el determinar la viscosidad para distintas tasas de deformación.
- **Condiciones de medida.** Las condiciones de medida afectan tanto a la exactitud de la medida como a las propias características reológicas de la muestra que se desea estudiar. Por lo tanto, es importante considerar el tipo de viscosímetro utilizado, el tipo de rotor, la combinación rotor/velocidad angular, el tamaño del recipiente de la muestra, la técnica de preparación de la muestra, la heterogeneidad de la misma, etc.

- **Tiempo.** El estudio del comportamiento reológico de la muestra en función del tiempo es imprescindible en el caso de fluidos tixotrópicos y reopéxicos. Por otra parte también hay que considerar las características de la muestra en función del tiempo incluso cuando no actúan las fuerzas de cizalla.
- **Historia de la muestra.** Existen numerosos tipos de fluidos cuyas características están determinadas por la historia previa a la medida. Por lo tanto es necesario normalizar la técnica de preparación de la muestra y de conservación de la misma para minimizar dicho efecto.
- **Composición y aditivos.** La composición de un material es un factor determinante de su viscosidad. Cuando la composición de la muestra se altera hay que considerar los posibles cambios en la viscosidad de la misma. Por lo tanto el estudio reológico debe de contemplar no sólo la presencia de distintos tipos de aditivos sino también su concentración.

Existen muchas técnicas de medida de la viscosidad, las cuales se pueden dividir en dos grandes grupos: aquellas en las que el fluido circula a través de un tubo, canal u orificio, y aquellas en las que el fluido se somete a una acción de cizalla entre dos superficies móviles.

Los viscosímetros rotacionales son los que se utilizan para el estudio de fluidos no Newtonianos y pueden estar basados en el principio de Couette o de Searle, dependiendo de si el elemento fijo es el interior o el exterior.

Los viscosímetros rotacionales pueden ser un recipiente y un rotor (cilindros concéntricos, platos, barras, etc) o de cono-placa. La viscosidad se mide a partir del par necesario para producir una determinada velocidad angular o a partir de la velocidad angular resultante para un determinado par.

4.4.3.- CARACTERISTICAS REOLOGICAS DE LAS SUSPENSIONES

La principal característica reológica de las suspensiones de pasta de papel es que no se adaptan exclusivamente a ninguno de los

modelos teóricos convencionales, sino a una combinación de modelos, dependiendo de las condiciones de la suspensión y de la velocidad de cizalla aplicada.

Las suspensiones se caracterizan por la presencia de una fase sólida de dimensiones macroscópicas mucho mayores que las moléculas que constituyen el medio continuo y, por lo tanto, sus características reológicas están determinadas en gran medida por el número, el tamaño y la naturaleza del componente sólido causante de la discontinuidad del medio.

Las discontinuidades pueden clasificarse en dos categorías: las debidas a las propias fibras y las producidas por la aglomeración de fibras formando flóculos. Los flóculos se caracterizan por formar una estructura tridimensional. Las suspensiones floculadas presentan una gran variación en la concentración de fibras por unidad de volumen, existiendo regiones de fluido exento de fibras, o conteniendo exclusivamente fibras no aglomeradas, y regiones de los flóculos constituidas exclusivamente por fluido. De este modo el comportamiento del flujo es realmente una combinación de regiones con características Newtonianas y de otras no Newtonianas.

La desviación del comportamiento Newtoniano en las regiones que contienen fibras dependen de las características globales de la suspensión, naturaleza física de las fibras y concentración; y de las características locales, que varían en función del régimen de flujo, como por ejemplo: la orientación y distribución de las fibras a través de las secciones transversales de flujo y el nivel del estado de floculación de la suspensión.

La predicción teórica de las características de flujo de las suspensiones de fibras resulta sumamente difícil. Se han propuesto distintos modelos sin que ninguno de ellos sea plenamente satisfactorio. Entre ellos el que tiene mayor aceptación es el que considera como factor determinante del flujo una tensión crítica o límite de fluencia, que conduce a una concepción del flujo como si estuviera constituido por un núcleo central no deformado, donde $\tau < \tau_0$, rodeado por un anillo deformado, donde $\tau > \tau_0$. Las pérdidas de carga están determinadas por el perfil de velocidad y las características viscosas del fluido en el anillo. De este modo Van der Akker y colaboradores han propuesto que la sección transversal total se mueve

como un tapón, y el deslizamiento en el contorno determina las pérdidas de carga. Esta teoría está también defendida por Forgacs, Robertson y Mason. Asimismo, Robertson y Mason han determinado que existe una relación entre el coeficiente de fricción y el grado de floculación de la suspensión, siendo el valor de dicho coeficiente función creciente del grado de floculación. Para elevadas fuerzas de cizalla existe un equilibrio dinámico en la suspensión, que supone una formación y dispersión simultánea de los flóculos. A medida que aumentan las fuerzas de cizalla el equilibrio se desplaza hacia una mayor dispersión y el comportamiento del flujo se hace Newtoniano.

Meyer y Wahren (1964) desarrollaron un modelo para representar la resistencia de las redes tridimensionales formadas por las fibras. Cuando una suspensión de fibras se agita, las fibras tienden a retorcerse y doblarse, pero cuando la agitación cesa, tienden a recuperar su forma original. Ahora bien, una fracción de las fibras quedará bloqueada en posiciones forzadas en el interior de los flóculos, si sus movimientos están limitados por la presencia de otras fibras. La resistencia de los flóculos está entonces determinada por las fuerzas normales y tangenciales existentes en los puntos de contacto entre fibras. De tal modo que para romper un flóculo es necesario aplicar una fuerza mayor que la resistencia interna del flóculo, tal y como postuló Anderson (1966). La probabilidad de rotura de un flóculo de fibras viene dada por el producto de la probabilidad de que se origine una cierta tensión de cizalla y la probabilidad de que la tensión originada sea mayor que la resistencia interna del flóculo.

Parker y col. (1968) concluyen que los remolinos turbulentos eficaces para la rotura de los flóculos son de un tamaño aproximado al tamaño de los flóculos.

Una consecuencia del modelo presentado por Anderson es la posibilidad de que los flóculos recorran largas distancias sin ser dispersados. Esto hace que se cuestione la existencia de un verdadero equilibrio dinámico en régimen turbulento. Sin embargo, Kerekes (1983) también observa la presencia de un equilibrio dinámico entre los flóculos, para altas energías de turbulencia, mientras que si la energía disminuye, los flóculos se hacen estables.

Wagle y col. (1987) estudian la rotura de los flóculos bajo la

acción de distintos gradientes de velocidad. El proceso de rotura empieza como un proceso global en el que existen fenómenos de formación, de rotura, de fragmentación y de dispersión de los flóculos, que depende del gradiente de velocidad aplicado. Posteriormente, tiene lugar un proceso lento de erosión de la superficie de las fibras. La velocidad en la reducción del flóculo disminuye al disminuir el tamaño del mismo. La rotura inicial de los flóculos se asocia al efecto de la macroturbulencia, mientras que la erosión de las fibras se asocia con el efecto de la microturbulencia.

Debido a las diferentes fuerzas de cizalla existentes en los procesos que tienen lugar durante la fabricación de papel, el grado de floculación varía en función de la localización de la pasta en la máquina de papel. La formación, distorsión, rotura, desintegración y refloculación de los flóculos ocurre repetidamente y el grado final de floculación depende de las características iniciales de las fibras, de la consistencia, de las condiciones de flujo y de la presencia de aditivos.

Las propiedades de las fibras que tienen un papel fundamental en el proceso de floculación son: sus dimensiones geométricas, sus propiedades mecánicas (elasticidad y flexibilidad) y sus propiedades superficiales.

Por lo tanto es necesario considerar las características iniciales de las fibras, la consistencia, el grado de refino y la presencia de aditivos, en el estudio reológico de las suspensiones de pasta de celulosa.

De acuerdo con Jakelin (1991) existe una concentración crítica de fibras por encima de la cual las fibras no pueden moverse libremente.

$$C = \frac{3}{2r^3} \quad (4.62)$$

siendo r la relación longitud/diámetro de las fibras. Cuanto mayor sea sea esta relación, es decir, para fibras largas, más pequeña es la concentración crítica, produciéndose la aglomeración de las partículas incluso para bajas consistencias.

Por otro lado, la coherencia de los flóculos formados depende de

la flexibilidad y de la elasticidad de las fibras que los constituyen. Los flóculos mecánicos poco coherentes son frágiles y aparecen de forma rápida y desorganizada bajo condiciones de turbulencia suaves. Su presencia está favorecida por la presencia de fibras plásticas, por el aumento de la consistencia, por el aumento de la fibrilación y por la existencia de una fuerte atracción entre las fibras. Este tipo de flóculos se rompen fácilmente bajo la acción de fuerzas de cizalla.

La formación de flóculos coherentes se ve favorecida por la presencia de fibras rígidas y por altos niveles de turbulencia, de forma que cuando la perturbación cesa, las fibras no pueden recuperar su estado de relajación inicial, apareciendo unas fuerzas residuales de contacto que aumentan el rozamiento entre las fibras y el grado de cohesión de los flóculos. En este caso la floculación es lenta, organizada y coherente y por lo tanto mas resistente a las fuerzas de cizalla.

De los estudios realizados sobre el flujo de suspensiones en tuberías, resulta que la defloculación de la pasta requiere un aporte de energía suficiente para establecer y mantener un régimen turbulento totalmente desarrollado. Las medidas del índice de floculación de una suspensión fibrosa en función de la velocidad de flujo en una tubería, realizadas por Robertson A.A. y Mason S.G., (1957) están representados en la figura 4.4.3.

La parte AB corresponde a un régimen de flujo muy lento donde el tapón de fibras fluye como un todo. La parte BC corresponde a un modelo de plástico de Bingham. Al aumentar la velocidad y alcanzarse el estado de transición, la dislocación del contorno de la red da lugar a un aumento del índice de floculación hasta el punto D. A partir de este estado, la turbulencia se desarrolla progresivamente reduciendo el tamaño del núcleo y aumentando la homogeneidad de la suspensión, hasta que se alcanza el punto e que corresponde a un régimen turbulento totalmente desarrollado a partir del cual el índice de floculación varía muy poco.

En este trabajo además de los estudios relativos a la curva de flujo de las suspensiones de pasta de papel, se han llevado a cabo otras investigaciones orientadas en el sentido de aportar una nueva luz acerca del comportamiento reológico de las suspensiones y de su relación con el tipo y grado de floculación que presenten. Asimismo,

se han estudiado la influencia de las fuerzas de cizalla sobre el efecto de los aditivos de retención y los niveles de refloculación.

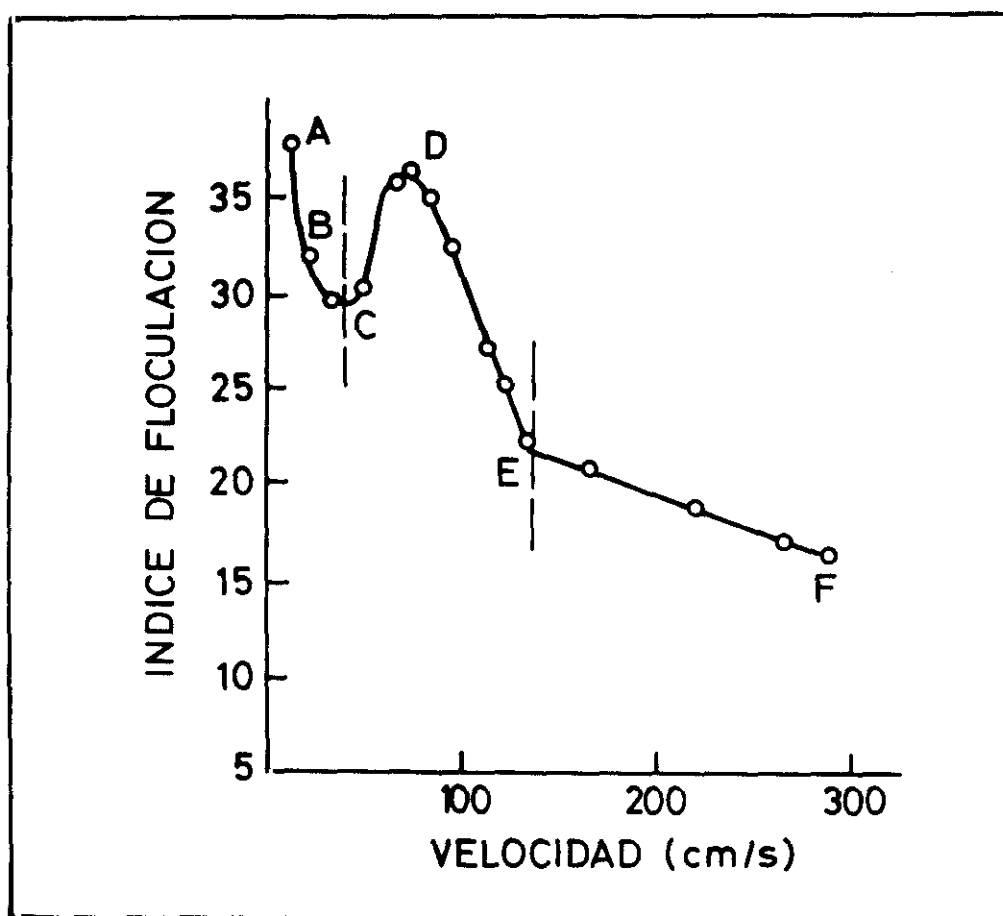


Figura 4.4.3.- Representación del índice de floculación en función de la velocidad.

Por otro lado, el control mecánico del proceso de floculación durante la fabricación de papel hace necesario un mayor conocimiento del comportamiento reológico de las suspensiones (Kerekes R.J., 1983 b); Takeuchi N. y col., 1983; Jokinen H. y Ebeling K., 1985).

Para la optimización de la floculación no solamente es importante conocer las fuerzas de cizalla que es necesario aplicar para producir la rotura de los flóculos, sino que también hay que considerar la posición del actuador mecánico, de tal modo que un control de la formación no produzca un deterioro en la retención. Esto ocurriría en el caso de que las fuerzas de cizalla necesarias para romper los

flóculos formados mecánicamente por las fibras, sean mayores que las fuerzas de cizalla necesarias para romper los flóculos químicos formados entre las cargas y las fibras, mediante la acción de un agente floculante. Si los flóculos químicos formados son flóculos duros, el grado de refloculación alcanzado cuando cesa la perturbación es menor, por tanto la retención se deterioraría si el actuador rompiese dichos flóculos. Ahora bien, si los flóculos químicos formados son blandos la refloculación tiene lugar rápidamente siendo importante la posición del actuador. En todos los casos sería necesario llevar a cabo un estudio completo del sistema que permita la optimación del grado de retención y del grado de formación.

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

El estudio teórico de los fenómenos de floculación pone de manifiesto la importancia de los fenómenos electrocinéticos y reológicos. Asimismo, se observa que los mecanismos de floculación desarrollados dependen de las características de las materias primas que forman la suspensión, de las condiciones de operación y del tipo de floculante empleado.

A partir de la revisión bibliográfica realizada se han seleccionado las variables objeto de estudio en las distintas secciones del presente trabajo.

El estudio experimental realizado consiste en las siguientes partes:

- Selección y caracterización de las materias primas utilizadas (fibras, cargas y aditivos).
- Estudio de la evolución del proceso de floculación de las distintas fracciones que constituyen la suspensión.
- Estudio de la influencia de la salinidad sobre la interacción de los floculantes con las distintas fracciones de la pasta.
- Influencia de los distintos tipos de floculantes sobre el comportamiento electrocinético y reológico de las suspensiones de pasta.
- Influencia de la salinidad sobre el mecanismo de floculación de los distintos floculantes.

5.1.- CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS

Teóricamente una suspensión de pasta de papel puede ser considerada como la combinación de cinco fracciones diferentes suspendidas en agua. Las distintas fracciones clasificadas de acuerdo a su tamaño son:

- Fracción de fibras
- Fracción de finos y cargas
- Materia coloidal
- Materia disuelta de alto peso molecular
- Materia disuelta de bajo peso molecular

La composición de las diferentes fracciones dependerá del tipo de papel que se desee obtener y de las materias primas disponibles.

La selección de las materias primas utilizadas en el presente trabajo se llevó a cabo de acuerdo con las condiciones de trabajo de la máquina de papel SARRIA DE TER PM-IV de Torras Papel. La máquina seleccionada produce papel base a partir de una suspensión de pasta kraft blanqueada. La pasta está formada por dos tipos de fibra virgen: fibras cortas de eucalipto y fibras largas de pino. El proceso de fabricación en 1991 se llevaba a cabo en medio ácido utilizando sulfato cálcico como carga. Sin embargo la previsión era cambiar a un proceso alcalino, utilizando carbonato cálcico como carga, en 1992.

Con el fin de conocer la influencia de la longitud de las fibras en el proceso de floculación, el presente estudio ha sido realizado utilizando la pasta de fibra corta y fibra larga por separado y posteriormente la mezcla. Las pastas utilizadas fueron:

- Pasta kraft, blanqueada, de Pino del Sur procedente del sur de Norte América.
- Pasta al sulfato, blanqueada, de Eucaliptus Globulus, procedente del norte de España.
- Mezcla de las pastas anteriores en la proporción 70% de eucalipto y 30% de pino por ser la utilizada en la máquina de papel seleccionada.

La caracterización de las fibras se llevó a cabo de acuerdo con los métodos estándar. Los estudios realizados fueron: biométrico,

físico y químico.

Como carga se seleccionó el carbonato cálcico en polvo, facilitado por Torras Papel y el carbonato calcico en suspensión, facilitado por Parengo en Holanda.

La selección de los aditivos objeto de estudio se llevó a cabo entre los aditivos comerciales más utilizados en las fábricas de papel y cartón. El método de selección se basó en la obtención de distintos mecanismos de floculación. Entre los polielectrolitos más comunes se seleccionó un polímero con aminas cuaternarias, por ser de bajo peso molecular y alta densidad de carga, la polietilenimina por ser de medio/alto peso molecular y alta densidad de carga y la poliacrilamida por ser de muy alto peso molecular y media densidad de carga. Asimismo se consideró el policloruro de aluminio por ser el floculante inorgánico más utilizado en el tratamiento de las aguas blancas de las fábricas de papel.

5.1.1.- CARACTERIZACION DE LAS PASTAS

La caracterización de las fibras se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias (INIA) de acuerdo con las normas TAPPI o UNE. Los estudios realizados fueron: estudio biométrico, físico y químico.

5.1.1.1.- Estudio biométrico

En el estudio biométrico de las fibras se ha estudiado las dimensiones de las fibras y el espesor de su pared, así como la curva de frecuencia de las distintas longitudes de fibra, para las pastas de eucalipto y pino (TAPPI 232 SU-68).

Para realizar las preparaciones microscópicas las pastas son sometidas al siguiente proceso preparatorio:

- Una vez desintegradas y lavadas, se centrifugan hasta alcanzar una consistencia aproximada del 30%; luego se pasan por un desintegrador seco para conseguir la homogeneidad necesaria, tomando de aquí una porción para su estudio.

- Esta porción, elegida al azar, se diluye en agua, hasta conseguir una consistencia próxima al 0,1 por 100, a partir de la cuál se hacen las preparaciones microscópicas según el método convencional, procurando que no sean muy densas para que se puedan apreciar bien los extremos de las fibras y se hagan las medidas con facilidad.
- Las fibras se tiñen en el portamuestra, empleando como colorante reactivo de Herzberg o solución de safranina al 1% (50 ml de alcohol y 50 ml de agua destilada) durante cinco minutos.
- Finalmente se lava la preparación con agua y se monta con una solución glicerina-agua (1:1).

Para determinar la longitud y anchura de las fibras se utiliza un microscopio Visopan de proyección, mientras que para determinar el espesor de la pared se utiliza un microscopio óptico Zeiss. Las medidas se hacen en unidades arbitrarias (u.m.) que son transformadas en milímetros con la ayuda de un micrómetro.

Para la determinación de la longitud de las fibras se miden un total de 250 fibras, elegidas al azar. Los datos se recogen en las tablas 5.1.1 y 5.1.2 para la pasta de eucalipto y pino respectivamente. A partir de los datos obtenidos se calculan los correspondientes a la pasta de mezcla eucalipto/pino (70/30), recogidos en la tabla 5.1.3.

Asimismo se obtienen las longitudes máxima, mínima y media de las fibras, datos que se resumen en la tabla 5.1.4. Posteriormente, se ha calculado la "frecuencia" o, lo que es lo mismo, la proporción de las fibras que aparecen de cada longitud. En las figuras 5.1.1, 5.1.2 y 5.1.3 se ha representado la frecuencia en el eje de ordenadas y las longitudes de fibra en el de abscisas para las distintas pastas.

Tabla 5.1.1.- Medidas de longitud de las fibras de eucalipto.

mm	% de fibras
0,0-0,2	0,0
0,2-0,4	2,0
0,4-0,6	7,6
0,6-0,8	18,4
0,8-1,0	30,8
1,0-1,2	29,2
1,2-1,4	10,0
1,4-1,6	2,0
1,6-1,8	0,0
1,8-2,0	0,0
>2	0,0

Tabla 5.1.2.- Medidas de longitud de las fibras de pino.

mm	% de fibras
0,2-0,6	1,5
0,6-1,0	3,0
1,0-1,4	5,5
1,4-1,8	9,5
1,8-2,2	14,5
2,2-2,6	18,5
2,6-3,0	10,0
3,0-3,4	7,5
3,4-3,8	8,5
3,8-4,2	7,5
4,2-4,6	6,0
4,6-5,0	3,5
5,0-5,4	3,0
5,4-5,8	1,0
5,8-6,2	0,5

Tabla 5.1.3.- Medidas de longitud de las fibras de mezcla eucalipto/pino

mm	% de fibras
0,0-0,2	0,0
0,2-0,6	7,2
0,6-1,0	35,3
1,0-1,4	29,1
1,4-1,8	4,2
1,8-2,2	4,4
2,2-2,6	5,6
2,6-3,0	3,0
3,0-3,4	2,2
3,4-3,8	2,6
3,8-4,2	2,2
4,2-4,6	1,8
4,6-5,0	1,1
5,0-5,4	0,9
5,4-5,8	0,3
5,8-6,2	0,1

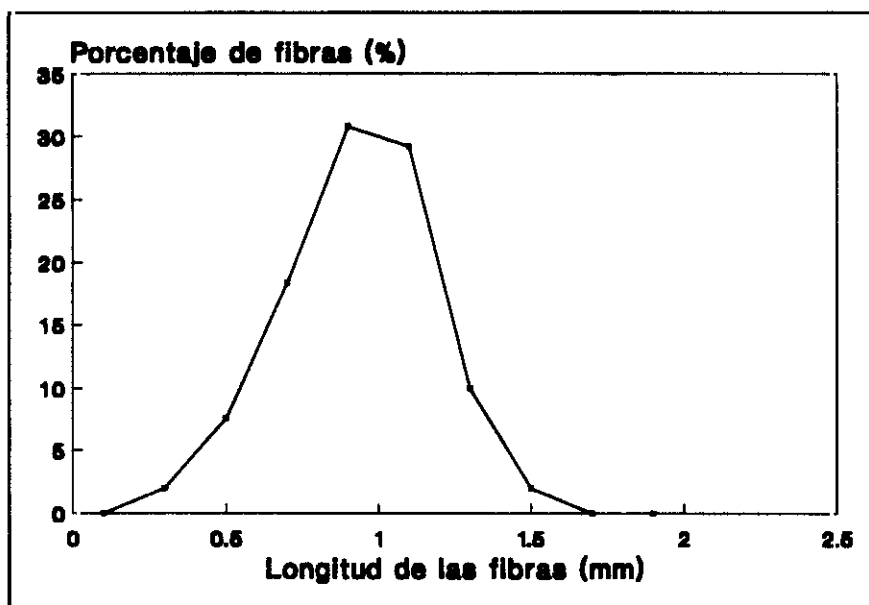


Figura 5.1.1.- Curva de frecuencia para pasta de eucalipto.

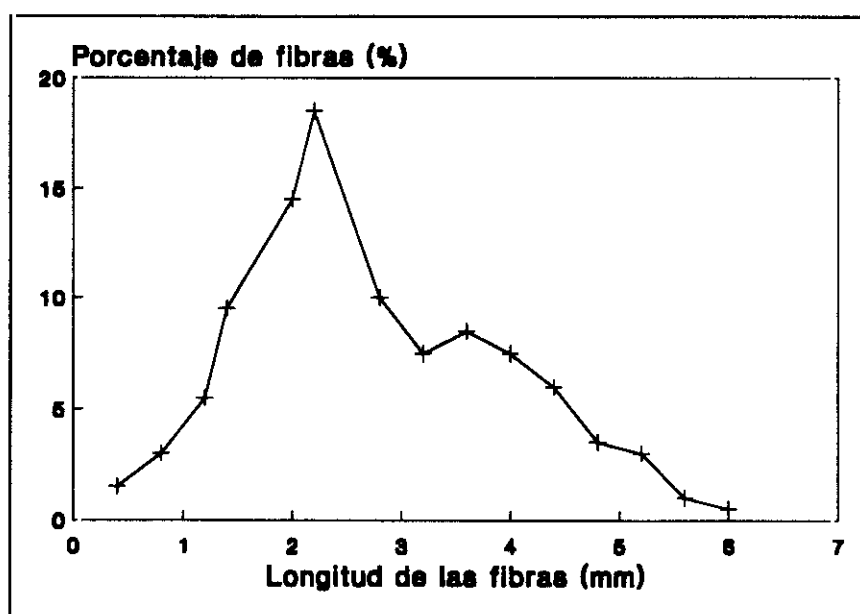


Figura 5.1.2.- Curva de frecuencia para pasta de pino.

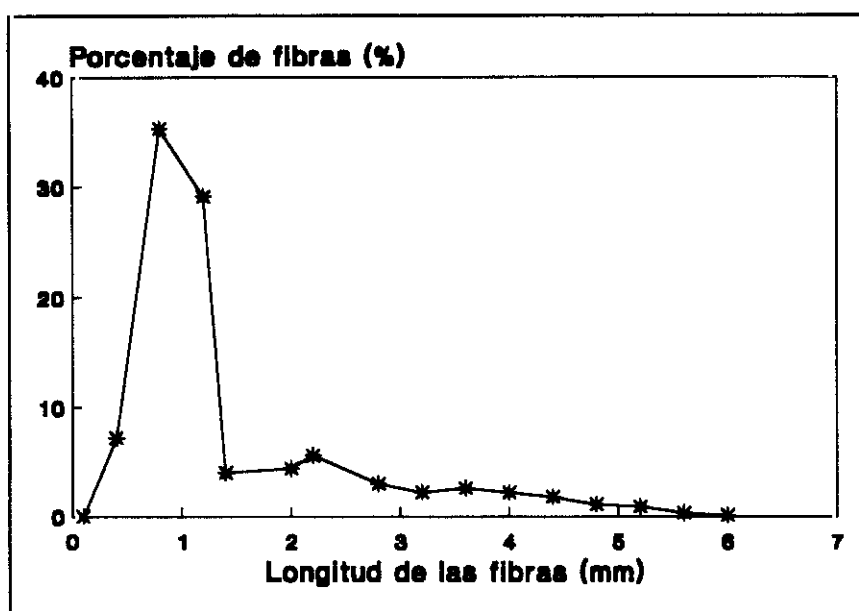


Figura 5.1.3.- Curva de frecuencia para pasta de eucalipto/pino.

La anchura de las fibras se obtiene a partir de 250 medidas eligiendo fibras bien configuradas evitando aquellas que presentan protuberancias u otros accidentes anormales, y haciendo la medida en la parte central de la fibra. Las mediciones se hacen con el microscopio de proyección.

Con estas medidas se deducen los valores máximo, mínimo y medio de la anchura de las fibras, y junto con las medidas anteriores de la longitud, se calcula la relación longitud/anchura. Los datos obtenidos se resumen en la tabla 5.1.4.

El espesor de la pared de las fibras se calcula a partir de la distancia entre los lúmenes de dos fibras contiguas, determinada a partir de 250 medidas llevadas a cabo con el microscopio óptico Zeiss. También se ha calculado el tanto por ciento de pared para cada tipo de pasta. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 5.1.4.

Tabla 5.1.4.- Dimensiones de las fibras en las pastas ensayadas.

Dimensiones	Pino	Eucalipto	Mezcla
Longitud (mm)			
máxima	6,20	1,52	2,92
mínima	0,42	0,24	0,29
media	2,78	0,93	1,48
Anchura (μm)			
máxima	78,48	24,00	40,34
mínima	30,38	10,00	16,11
media	49,37	17,32	26,93
Relación longitud/anchura	56,31	53,87	54,95
Espesor de pared (μm)	4,85	4,52	4,62
% de pared	19,65	52,19	42,43

5.1.1.2.- Estudio físico

Para la determinación de las características físicas, las pastas estudiadas se refinaron en una pila holandesa VALLEY de laboratorio, de acuerdo con la norma UNE 57017, tomándose muestras a distintos intervalos de tiempo para determinar el grado de refino, los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.1.5 para los tres tipos de pasta ensayadas.

Posteriormente se tomaron muestras para distintos grados de refino y se elaboraron hojas de ensayo, de acuerdo con la norma UNE 57042, con el fin de determinar las características físico-mecánicas y ópticas, las cuales aparecen resumidas en la tabla 5.1.6 para el caso de pasta de eucalipto y en la tabla 5.1.7 para el caso de pasta de pino.

Tabla 5.1.5.- Curva de refino

minutos	*SR Eucalipto	*SR Pino	*SR Mezcla
0	15	13	15
10	17	15	17
20	20	15	18
30	23	18	23
40	25	19	28
60	31	25	40
80	42	37	68
100	55	50	77
120	66	65	79
135	68	70	--

Tabla 5.1.6.- Características físicas de la pasta de eucalipto

Grado de refino, *SR	19	23	33	44	56	63
Gramaje, g/m ²	70.8	73.2	68.3	69.5	73.5	71.2
Plegado	5	55	250	590	663	577
Permeabilidad Gurley	42.3	25.4	6.96	1.27	0.84	0.04
Grado de blancura, %	84.8	83.9	82.5	79.2	78.1	76.9
Densidad, g/cm ³	0.55	0.63	0.68	0.75	0.75	0.79
Indice de rotura Nm/g	3054	4158	4976	5680	5901	6257
Alargamiento, %	2.50	3.17	3.42	3.76	4.65	3.98
Indice de estallido, KPam ² /g	1.87	3.49	4.73	5.05	5.71	5.73
Indice de rasgado, mNm ² /g	2.42	2.77	2.77	3.46	2.96	2.92

Tabla 5.1.7.- Características físicas de la pasta de pino

Grado de refino, °SR	19	23	33	44	56	63
Gramaje, g/m ²	72.5	73.1	69.4	70.2	72.5	70.8
Plegado	9	235	243	258	277	294
Permeabilidad Gurley	24.7	1.42	0.67	0.28	0.11	0.01
Grado de blancura, %	88.6	86.2	82.5	81.6	80.5	79.4
Densidad, g/cm ³	0.40	0.56	0.65	0.68	0.69	0.72
Indice de rotura Nm/g	2075	4833	5274	5930	5670	5690
Alargamiento, %	1.4	2.53	2.7	2.76	2.8	3.04
Indice de estallido, KPam ² /g	1.67	4.42	4.95	5.34	5.64	6.07
Indice de rasgado, mNm ² /g	5.18	4.39	4.02	3.06	3.04	2.88

Las normas empleadas para los análisis se resumen a continuación:

Gramaje: TAPPI 410-om-88 (UNE 57-014)

Grado de blancura: TAPPI 452-om-92 (UNE 57-062-72)

Densidad aparente: TAPPI 220-om-88 (UNE 57-008)

Indice tensile. TAPPI 404-om-87 (UNE 57-028/1)

Alargamiento a la rotura. UNE: TAPPI 457-wd-76 (UNE 57-028/1)

Indice de estallido. TAPPI 403-om-91 (UNE 57-058)

Factor de desgarró. TAPPI 414-om-88 (UNE 57-033)

Plegado: TAPPI 511-om-88 (UNE 57-054)

Permeabilidad: TAPPI 547-pm-88 (UNE 57-065)

En las figuras número 5.1.4, 5.1.5, 5.1.6 se ha representado la aptitud al refino de las pastas, para lo cual se han trazado las curvas que relacionan el tiempo de refino con el grado de refino alcanzado. Como puede observarse, la pasta de eucalipto se refina más rápidamente que la de pino, aunque las diferencias no son muy grandes. El mayor tiempo requerido por la pasta de pino se debe a la gran proporción de madera de verano, con fibras más gruesas y rígidas que las de la madera de primavera, así como a la mayor proporción de hemicelulosas, especialmente pentosanos, en la pasta de eucalipto, lo que facilita un refino más rápido.

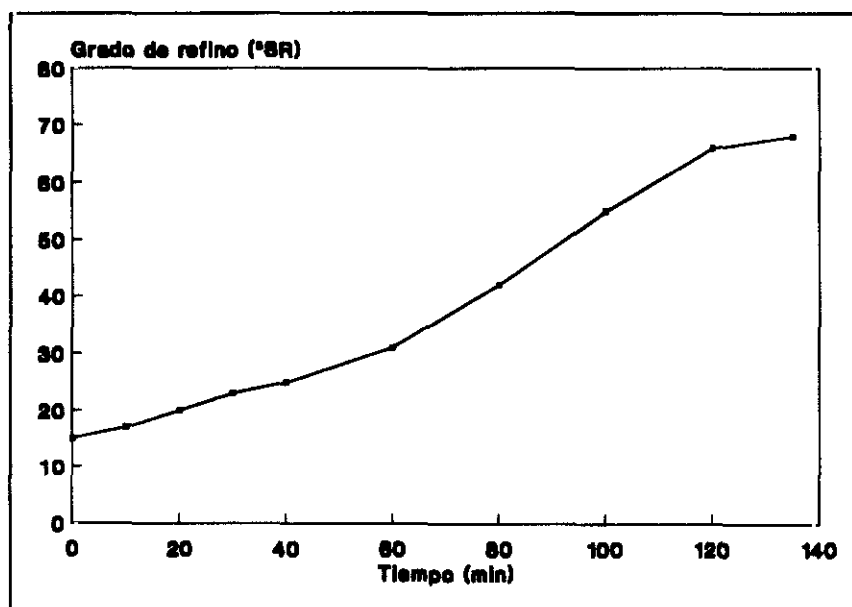


Figura 5.1.4.- Curva de refino de la pasta de eucalipto en la Pila Valley

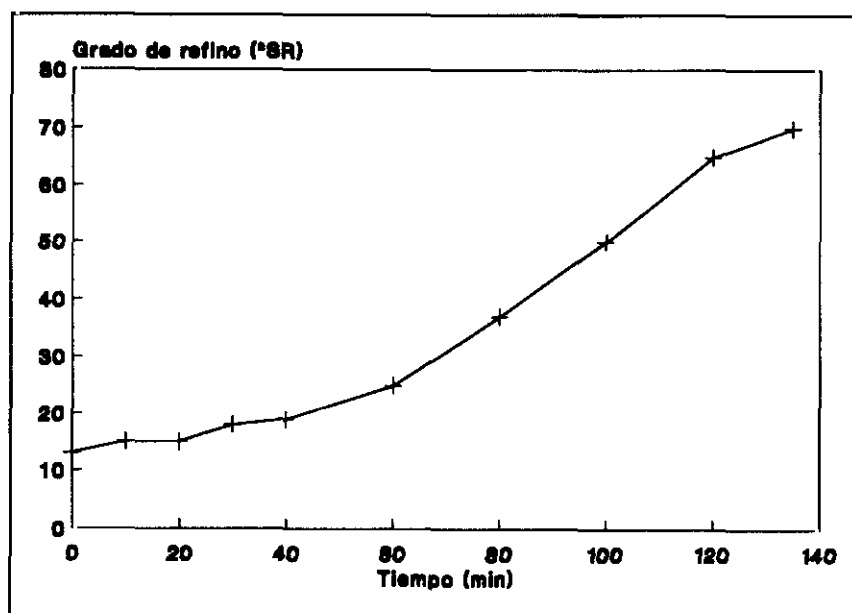


Figura 5.1.5.- Curva de refino de la pasta de pino en la Pila Valley

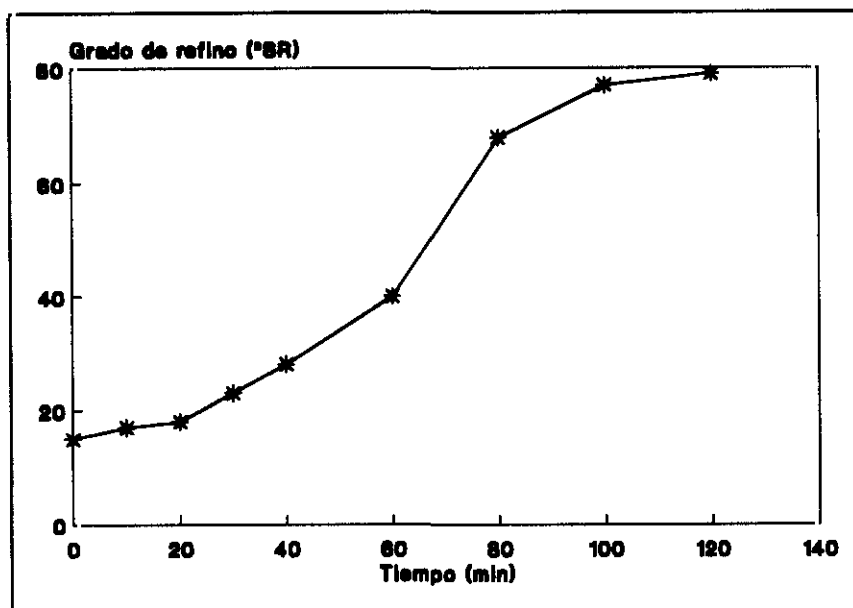


Figura 5.1.6.- Curva de refino de la pasta de mezcla en la Pila Valley

5.1.1.3.- Estudio químico

Desde el punto de vista de la floculación química la composición de la materia prima es de gran importancia. Por esta razón, se realizó el análisis químico de las pastas utilizadas. En la tabla 5.1.8 se han resumido los resultados obtenidos para cada especie y las normas empleadas.

Tabla 5.1.8.- Estudio químico de las pastas.

Parámetro	Eucalipto	Pino	Norma
Extracción en alcohol bencílico (%)	0.26	0.091	TAPPI 204-om-88
Contenido en cenizas (%)	0.46	0.065	TAPPI 211-om-85
Solubilidad (%)			
NaOH 1%	1.95	1,36	TAPPI 212-om 88
Agua caliente	--	--	
Agua fría	--	--	
Holocelulosa (%)	99.24	99,38	TAPPI 249-om-85
Lignina (%)	0.19	0,31	TAPPI 222-om-88
Pentosanos (%)	21.27	10,53	TAPPI 19-wd-71
Grupos carboxílicos (meq/100g)	25.65	322.8	TAPPI 273-om-88

5.1.2.- SELECCION Y CARACTERIZACION DE LA CARGA

La tendencia a la fabricación de papel en medio alcalino en Europa tiene su origen en los años 60 debido al deseo de reducir costes mediante un aumento del contenido en cargas, por ser más baratas que las pastas químicas. Asimismo las abundantes canteras de creta, de caliza y de mármol en España hicieron de estas formas de carbonato cálcico una atractiva opción como carga. Debido a que el carbonato cálcico es soluble en medio ácido los fabricantes de papel que empezaron a utilizarlo tuvieron que cambiar la química de la parte húmeda de la máquina de papel a un pH alcalino.

Los beneficios inmediatos que obtuvieron dichos fabricantes fue un ahorro de fibras y de energía, si bien, pronto se puso de manifiesto que también el drenaje se veía favorecido y que las hojas de papel alcalinas tenían mejores propiedades ópticas, eran más resistentes y presentaban mejores cualidades para la impresión, por lo que la fabricación de papel en medio alcalino se difundió rápidamente. En 1980, en Europa ya se producía papel con un 20-25% de carbonato cálcico mientras que en Estados Unidos el papel contenía un 8% de arcilla. En la actualidad un 80% de la producción europea de papel, a partir de pastas químicas para impresión o escritura, es alcalina y se cree que para el año 2000 se alcanzará el 100%. Con respecto a Estados Unidos ya un 60% de la producción es alcalina y se predice que se alcanzará un 85% en el año 2000 (Burke D.J., 1993).

La tabla 5.1.9 resume las principales ventajas de la fabricación de papel en medio alcalino y ácido.

Asimismo, también los fabricantes de papel que utilizan pastas de papel no químicas tienden hacia la fabricación de papel en medio neutro o semineutro.

Debido a todas estas consideraciones se ha seleccionado el carbonato cálcico como la carga a utilizar en el presente trabajo. La selección del tipo de carbonato cálcico se llevó a cabo en base a los productos comerciales más utilizados en las fábricas de papel.

Tabla 5.1.9.- Ventajas de la fabricación de papel en medio alcalino y ácido.

	Alcalino	Acido
PROCESO DE FABRICACION		
Concentración de cargas	X	--
Ahorro energético	X	--
Recirculación del agua	X	--
Tratamiento del efluente	X	-
Corrosión	X	--
Estabilidad del pH	X	--
Retención	--	X
Formación de depósitos	--	X
Contaminación	--	X
CARACTERISTICAS DE LA HOJA		
Propiedades mecánicas	X	--
Propiedades ópticas	X	--
Reciclabilidad	X	--
Permanencia	X	--
CARACTERISTICAS PARA LA IMPRESION		
Opacidad	X	--
Grado de blancura	X	--
Rigidez	X	--
Resistencia a la tinta	X	--

El carbonato cálcico en polvo fue analizado en el Departamento de Industrias Forestales del Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias y el carbonato cálcico en suspensión en el Departamento de Papel y Cartón del TNO en Holanda, según la norma TAPPI T666-wd-69. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.1.10.

Tabla 5.1.10.- Análisis del carbonato cálcico

Análisis	Carbonato cálcico en polvo	Carbonato cálcico en slurry
Densidad (g/cm ³)	2.70	1.89
pH	8.15	9.7
Abrasión (mg)	11.1	5
Perdida por calcinación (%)	43.1	--
Blancura (filtro TAPPI)	82.6	90
Partículas > 50 µm	0.14	0.01
Concentración en sólidos (%)	--	75

5.1.3.- SELECCION Y ESTUDIO DE LOS FLOCULANTES

La selección de los floculantes se llevó a cabo con los siguientes criterios:

- a) Predominio de los posibles mecanismos de floculación.
- b) Disponibilidad comercial.

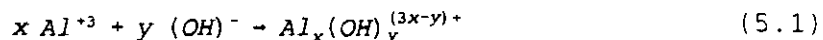
Atendiendo a estos criterios se seleccionaron:

- Policloruro de aluminio (Redifloc 118).
- Polímero con grupos de amonio cuaternario de bajo peso molecular y alta densidad de carga (Bubond 63).
- Polietilenimina.
- Poliacrilamida (Nalco 4632).

A continuación se recogen los datos más significativos de los floculantes seleccionados.

Policloruro de aluminio

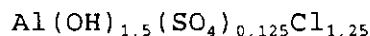
Los productos inorgánicos más utilizados en la industria papelera son los derivados del aluminio. El aluminio es un catión fácilmente hidrolizable de acuerdo con la reacción:



el estado de hidrólisis del aluminio depende del pH del medio. A pH bajos las especies predominantes son el Al^{3+} y el $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, mientras que a pH altos predomina el $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$. La lenta adición de base a una disolución de cloruro de aluminio permite alcanzar una relación hidróxido/aluminio de aproximadamente 2,7, con la formación de especies poliméricas. Si la concentración de base sigue aumentando se produce la precipitación del hidróxido.

Las especies poliméricas son sistemas metaestables que con el tiempo precipitan en forma de hidróxidos cristalinos. El catión polimérico mas estable es el $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$, que se comporta como una micropartícula sólida de 1,5 nm de diámetro.

Cuando una disolución de cloruro de aluminio parcialmente hidrolizado presenta una relación OH/Al de 1,5 se obtiene el denominado policloruro de aluminio, o PCA, que fue introducido en Japón como un producto alternativo del aluminio. Generalmente el PCA tiene una pequeña cantidad de sulfato, en este caso la fórmula empírica aproximada es:



El uso del aluminio está ampliamente difundido en la industria del papel debido a la alta carga catiónica del ión aluminio o del catión formado en la hidrólisis del mismo, que produce la neutralización de la carga del sistema. Al disminuir las fuerzas repulsivas entre las partículas en suspensión, dichas partículas pueden aproximarse lo suficiente como para que actúen las fuerzas atractivas, causando la coagulación del sistema. La coagulación suele ser un proceso parcialmente reversible, si bien depende del estado de hidrólisis del aluminio y de las condiciones del medio.

Bubond 63

El producto comercial Bubond 63 de los Laboratorios Buckman S.A., es un polielectrolito sintético, soluble en agua, formado por unidades de amonio cuaternario.

La fórmula química que presenta corresponde al Poli [dicloruro de N- (2-hidroxiethylendimetil)- N'- (dimetilmethyl)etilendiamonio]. La estructura química del Bubond 63 se representa en la figura 5.1.7.

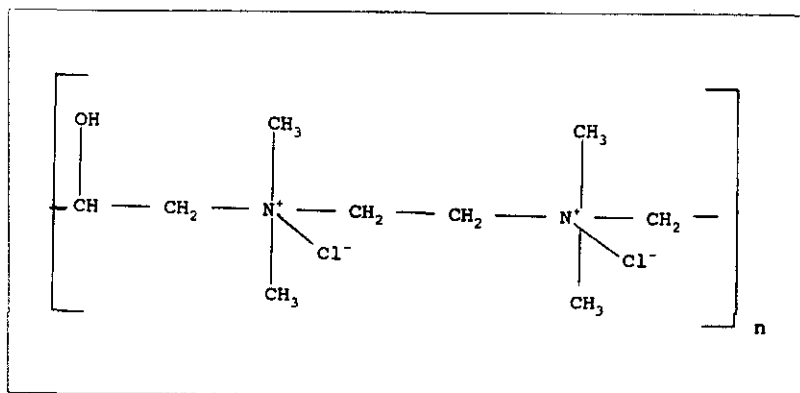


Figura 5.1.7.- Estructura química del Bubond 63.

donde n varía desde 12 a 16, por lo que el bubond 63 es un polímero catiónico de bajo peso molecular, aproximadamente de 3000 g/mol.

El producto comercial tiene un 60% de material activo en disolución acuosa. La carga es independiente del pH y está localizada sobre los átomos de nitrógeno situados en la cadena principal.

De acuerdo con estas características, los mecanismos de floculación más probables que origina el Bubond, pueden ser por neutralización de la carga de las partículas en suspensión, o por la formación de un mosaico de cargas positivas y negativas sobre la superficie de las partículas. La adsorción del polímero, en una configuración plana, origina la aparición de parches pequeños, cargados positivamente, sobre la superficie de las partículas en suspensión. Debido a la aparición de dichos parches, posteriormente, se puede producir la floculación del sistema, por la interacción electrostática de los parches cargados positivamente y de las zonas no recubiertas de polímero de otras partículas.

Si bien la adsorción del polímero es prácticamente irreversible, el estado de floculación alcanzado finalmente si sería reversible, ya que está originado por las fuerzas de atracción electrostática, aunque no existe información bibliográfica respecto a este polímero.

Poliетенimina

La polietilenimina (PEI) es un polielectrolito altamente eficaz como floculante y comúnmente utilizado en la industria del papel como agente de retención y drenaje.

La PEI es una poliamina catiónica altamente ramificada, soluble en agua y de peso molecular variable, que presenta grupos aminos primarios, secundarios y terciarios en una relación aproximada de 1:2:1 (Jones G.D. y col., 1965; Dick C.R. y Ham G.E., 1970; Lukovkin G.M. y col., 1973).

Uno de los factores que más afecta a las características de la PEI y a su comportamiento es el pH del medio. La figura 5.1.8 es un ejemplo del efecto del pH sobre el diámetro hidrodinámico, en ausencia de sales, y sobre el grado de protonación de la PEI (Polymin P). Se observa que un cambio del pH de 10 a 5 produce un aumento del diámetro del 35%, alcanzándose un grado de protonación del 50%. La disminución del diámetro a pH menores de 5 se debe al efecto de coagulación que producen los cloruros, introducidos en el medio al reducir el pH, con

lo que se reduce la densidad de carga superficial y por lo tanto la repulsión entre las ramas de la molécula.

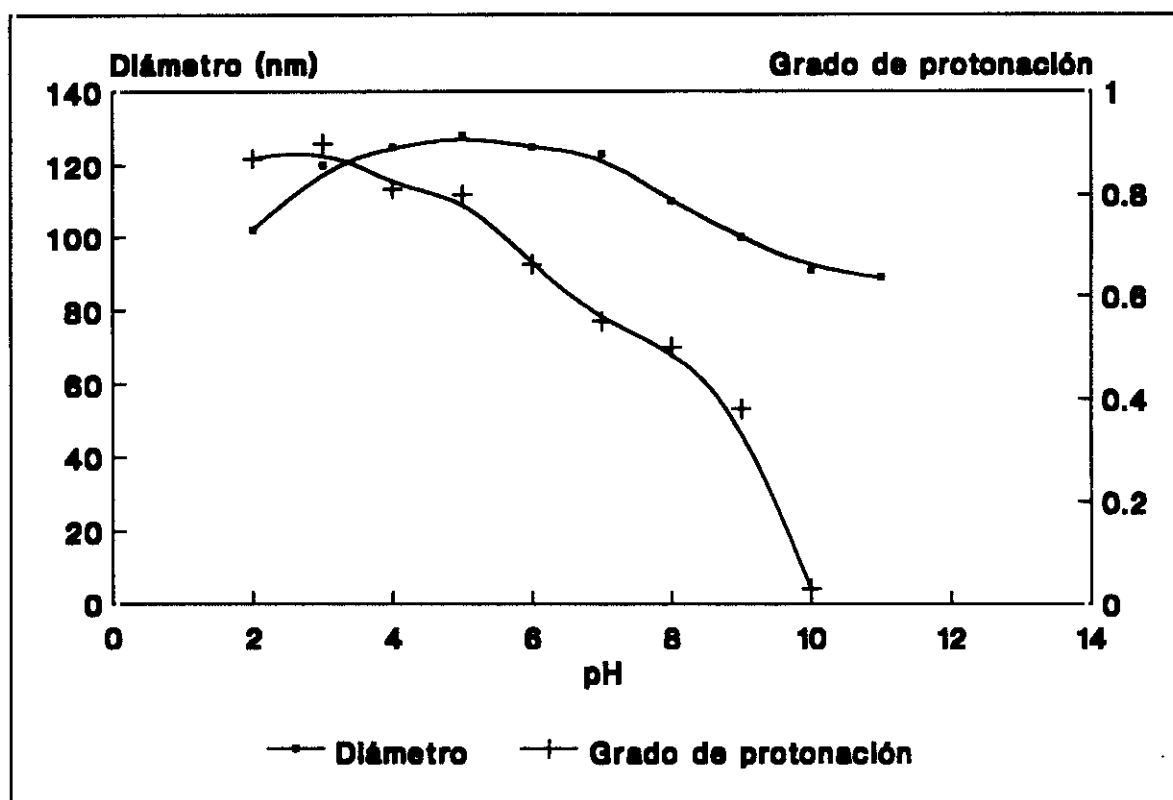


Figura 5.1.8.- Efecto del pH sobre el diámetro de la PEI y sobre el grado de protonación (Koppel D.E., 1972; Bloys C.J. y Staverman A.J., 1974).

El modelo de adsorción de la PEI sobre las partículas porosas depende del peso molecular y de la densidad de carga del polímero y de la distribución del tamaño de poro del sustrato (Kawaguchi S. y col., 1990; Reed C.E. y reed W.F., 1992; Kitano T. y col., 1987). En general, un aumento del peso molecular de la PEI disminuye el nivel de adsorción (Hostetler R.E y Swanson J.W., 1974; Horn D., 1978 y 1979). Aparentemente, la mayor parte de la PEI de bajo peso molecular se adsorbe sobre la parte interior de los poros de la celulosa, siendo ineficaz desde el punto de vista electrocinético (Nelson R., 1972). Los estudios electrocinéticos y de adsorción del sistema PEI-celulosa realizados por Horn en 1978 con polímeros de distinto peso molecular, muestran que las moléculas de PEI de bajo peso molecular inicialmente adsorbidas por la celulosa son, posteriormente, desorbidas y reemplazadas en presencia de PEI de alto peso molecular, siempre y cuando el peso molecular sea menor de 10^5 .

g/mol (Hesselink F., 1977). Este fenómeno se pone de manifiesto en la gran disminución del potencial zeta de la celulosa, que se hace positivo cuando se añade la PEI de alto peso molecular sin que exista un cambio significativo en la cantidad de PEI adsorbida, lo cual indica una sustitución del polímero de bajo peso molecular en la superficie externa de la celulosa electrocinéticamente activa.

De acuerdo con Horn las moléculas de PEI se adsorberían en una configuración plana sobre la superficie de las partículas en suspensión, debido a que los valores de saturación de la adsorción de PEI son independientes del peso molecular de la misma. Esta teoría está corroborada por Silberberg (1967) el cual manifiesta que el 70% de los segmentos activos del polímero están en contacto directo con la superficie de las partículas.

La adsorción también depende de la densidad de carga del polímero y por lo tanto del pH. Un aumento del pH produce un aumento en la adsorción, debido a que al aumentar el pH disminuye la densidad de carga de la molécula de PEI a la vez que aumenta la carga superficial del sustrato (Kindler W.A. y Swanson J.W., 1971). Si bien la neutralización de las cargas juega un papel fundamental en la adsorción de la PEI, las fuerzas electrostáticas no son las únicas que actúan lo cuál explica la no estequiometría del proceso (Allan G.G. y Reif W.M., 1971; Alince B. y Robertson A.A., 1974).

Desde un punto de vista teórico, debido al papel de las fuerzas electrostáticas en el proceso de adsorción de la PEI, la adsorción debe disminuir al aumentar la salinidad del medio (Hesselink F.T., 1977). Sin embargo, estudios experimentales muestran lo contrario (Lindquist G.M. y Stratton R.A., 1976), esto puede ser debido a la disminución de la repulsión entre las moléculas de polielectrolito adsorbidas, a una posible disminución del tamaño de la molécula o a que las fuerzas electrostáticas no juegan un papel tan importante como inicialmente se creía. Esta última hipótesis concuerda con el hecho de que exista un máximo de adsorción a pH 10-11, que corresponde a una densidad de carga prácticamente nula en sistemas de fibras celulósicas (Sarkanen K.V., 1965).

La floculación por compresión de la doble capa eléctrica se podría descartar, dentro de los intervalos de adición de PEI empleados, puesto que los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo muestran que un aumento de la concentración de los sólidos en

suspensión no produce un aumento en el consumo de PEI en igual proporción.

La dependencia del grado de floculación con el pH y por lo tanto con la densidad de carga de las moléculas de polielectrolito, indica que la floculación podría estar controlada por interacciones electrostáticas. Lo cuál permitiría descartar el modelo de puentes como mecanismo principal de floculación.

Si bien las fuerzas electrostáticas juegan un papel fundamental en los procesos de floculación con PEI el modelo de neutralización no parece ser el más adecuado puesto que la floculación no es estequiométrica desde el punto de vista de las cargas. Asimismo, los ensayos de refloculación ponen de manifiesto que el proceso es tan solo parcialmente reversible.

Por lo tanto, el modelo de formación de parches parece ser el más adecuado. El mecanismo de floculación se lleva a cabo en dos etapas. Primeramente las moléculas de PEI son adsorbidas en una configuración plana sobre la superficie de las partículas. Si se compara la densidad de carga del sustrato en medio acuoso, que está dentro del rango de un centro de carga negativa por 100 a 1000 Å^2 , con la densidad de carga de la PEI, que es del orden de un centro positivo por 20 Å^2 , se puede considerar que la densidad neta de carga en el parche es positiva. Una vez que el proceso de adsorción y reconformación ha finalizado se produce la etapa de agregación de las partículas debido a fuerzas de origen electrostático (Gregory J., 1973; Horn D. y col. 1979).

Los estudios electrocinéticos muestran que en ausencia de sales la floculación tiene lugar cuando la movilidad electroforética es prácticamente cero, por lo que un exceso de floculante produce la reestabilización de la suspensión.

Poliacrilamida

La poliacrilamida es un polímero orgánico, soluble en agua, que puede presentar un peso molecular de hasta $2 \cdot 10^7$ g/mol. Durante su síntesis, especialmente en el caso de altos pesos moleculares, es necesario evitar la hidrólisis de la amida, lo cuál se consigue introduciendo algunos grupos carboxilo. La poli(acrilamida) es un grupo no iónico cuya estructura química puede ser modificada para obtener PAM

catiónicas y aniónicas.

En contra de lo que cabría pensar el término poliacrilamida no tiene el mismo significado que poli(acrilamida), sino que se emplea de forma más general. Todo polímero que contenga un 50% en moles de unidades de acrilamida en su cadena se puede denominar poliacrilamida.

La poliacrilamida estudiada en este trabajo, es un producto comercial de la compañía Nalco. El producto Nalco 46-32 es un copolímero sintético derivado de la PAM. Su peso molecular es de aproximadamente $10 \cdot 10^6$ g/mol. El producto comercial presenta un contenido en sólidos del 37,3% y una carga catiónica media/alta.

El elevado peso molecular que presenta este producto y su carácter lineal en condiciones normales, permite suponer que uno de los principales mecanismos de floculación que puede desarrollar es el de floculación por formación de puentes entre las partículas en suspensión. De este modo, el polímero se adsorbe sobre la superficie de las partículas presentando una serie de colas y lazos. Estas colas y lazos se proyectan en el seno de la suspensión, fuera de la doble capa eléctrica de la partícula, e interaccionan con otras partículas. La floculación se produce por el aumento de las fuerzas atractivas entre las partículas, debido a la formación de puentes entre ellas.

Si el principal mecanismo de floculación de la PAM fuese el de formación de puentes, la floculación del sistema se produciría sin necesidad de neutralizar el potencial zeta de la suspensión y, por lo tanto lejos del punto isoeléctico. Asimismo, los flóculos formados serían difíciles de romper mediante fuerzas de cizalla, pero una vez dispersos, la refloculación tendría lugar difícilmente debido a que se romperían las moléculas de PAM y las cadenas resultantes se adsorberían sobre la superficie de las partículas, por lo que el sistema evolucionaría hacia una floculación por formación de parches o de mosaico.

Ahora bien, si la configuración de la PAM no es lineal, sino curvilínea, el mecanismo predominante de floculación no sería el de formación de puentes, sino que existiría una competencia entre éste y el de formación de parches o mosaicos. El mecanismo predominante dependería de la carga y de la configuración de la PAM.

5.2.- ESTUDIO DE LA EVOLUCION DEL PROCESO DE FLOCULACION

Como ya se ha expuesto, los fenómenos químicos de los procesos papeleros que se consideran en la parte húmeda de la máquina de papel son los producidos por la presencia de productos químicos, generalmente floculantes, incorporados en la preparación de las pastas o en la caja de alimentación.

Una de las principales aplicaciones de los polielectrolitos en la industria de papel y cartón es su uso como agentes de retención y drenaje. Esta aplicación tiene una influencia directa sobre la calidad del producto final y sobre la economía y eficacia del proceso de fabricación. Otra importante aplicación es su utilización en los sistemas de clarificación del agua, tanto en el caso del efluente final como para el tratamiento de las aguas blancas recirculadas.

Cuando una suspensión de pasta de celulosa se deposita sobre la tela de formación de la máquina de papel, la mayor parte de las fibras son retenidas mecánicamente sobre la tela, formando la hoja de papel. Sin embargo, para la retención de los finos y de las cargas minerales es necesario el uso de aditivos de retención. El uso de polielectrolitos facilita la floculación de los finos y cargas uniéndose a la fracción de las fibras y, por tanto, se incrementa considerablemente su retención. Sin embargo, la fracción de finos y cargas no es la única que interacciona con los aditivos sino que éstos también interaccionan con las fibras y con el material disuelto y en estado coloidal, por lo que el consumo de agentes floculantes se incrementa considerablemente respecto al que interacciona únicamente con los finos y cargas.

Debido al elevado coste de los floculantes, la dosis de polielectrolito debe estar bien optimizada. La optimización se lleva a cabo de acuerdo a la mínima dosis de floculante que permite alcanzar el nivel de retención de finos y cargas deseado, sin influir muy negativamente en la formación. En esta parte del trabajo se lleva a cabo un estudio del consumo de floculante por las pastas y por las diferentes fracciones que las constituyen, en función de distintas condiciones de operación, con el fin de conocer la influencia de las distintas variables sobre la floculación química de las suspensiones de pasta.

Tradicionalmente, los fabricantes de papel han tratado de evitar los problemas sobre el proceso y sobre las características del producto final, debido a la acumulación de sales y otros agentes, utilizando una excesiva cantidad de agua fresca. Esto origina una gran cantidad de agua residual que requiere un tratamiento de depuración adecuado, si se quiere evitar la contaminación del Medio Ambiente.

Los elevados costes de tratamiento de dichas aguas residuales, las especificaciones legales cada vez más estrictas de los efluentes finales, y el mayor control por parte de la Administración del cumplimiento de dicha legislación, hace que la tendencia actual de la industria papelera se dirija hacia un menor consumo de agua.

Las principales medidas internas, adoptadas en la actualidad, se basan en el ahorro de agua fresca, mediante una mayor reutilización del agua de proceso. La tendencia hacia el vertido cero, mediante el cierre del sistema de aguas de proceso, lleva consigo una serie de consecuencias que afectan considerablemente a la química del proceso. Entre las principales consecuencias cabe destacar: el aumento del material soluble e insoluble presente en las aguas, el aumento de la temperatura, los cambios en los procesos de floculación, la proliferación de bacterias, la presencia de incrustaciones, problemas de corrosión, etc.

Hasta ahora se ha considerado que el aumento de la recirculación de las aguas de proceso tiene un efecto negativo sobre los procesos químicos que tienen lugar en la parte húmeda de la máquina de papel. Sin embargo, se ha observado experimentalmente, que si bien la acumulación de sólidos en el circuito de aguas blancas tiene un gran efecto sobre la floculación química, en determinadas condiciones se puede conseguir un ahorro considerable de floculante. Si bien no existe en la bibliografía suficiente información sobre los posibles mecanismos de actuación.

5.2.1.- DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS EXPERIMENTALES

El proceso de fabricación de papel puede considerarse, de forma simplificada, como un proceso de fraccionalización, en el cuál la fracción de fibras permanece prácticamente en su totalidad sobre la tela de formación, mientras que la fracción de finos y cargas es retenida en mayor o menor grado dependiendo de las condiciones de

fabricación.

Con el fin de simular este proceso a escala de laboratorio y de estudiar el proceso de retención en condiciones similares a las de una máquina de papel, Britt en 1973, diseñó el vaso de drenaje dinámico o DDJ (Dynamic Drainage Jar). Este equipo consiste en un recipiente cilíndrico de polimetacrilato, con un volumen total de un litro, en cuya base se sitúa una malla que puede cambiarse, de acuerdo con las fracciones que se deseen separar, sobre una rejilla soporte de placa perforada de 1.5 mm de diámetro. El fondo del vaso se cierra con una pieza cónica, que puede ir roscada o a presión, en cuyo centro se encuentra una salida con una válvula que permite el drenaje controlado de la muestra (figura 5.2.1).

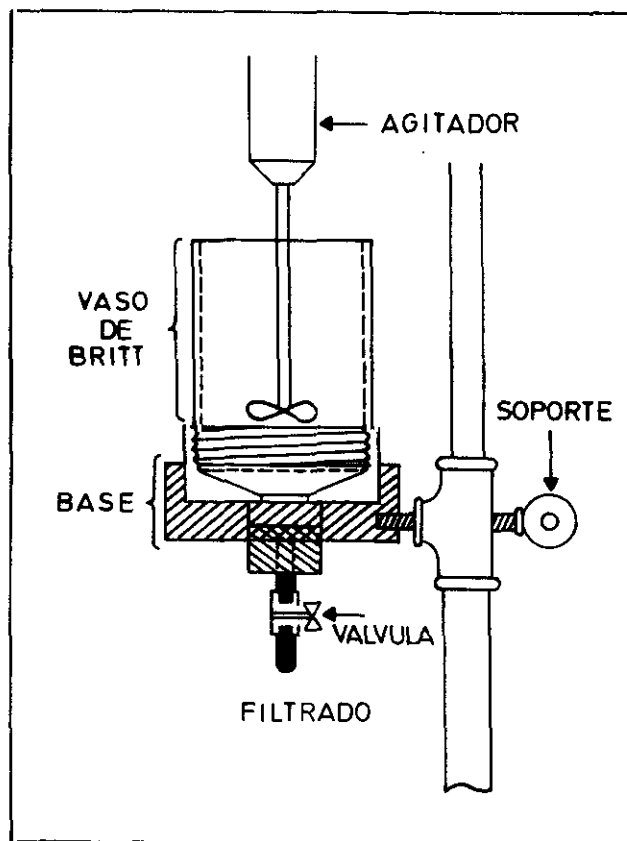


Figura 5.2.1.- Diagrama del vaso de drenaje dinámico o DDJ.

En el vaso se introduce un agitador de cuatro paletas de 5 cm de diámetro. El motor del agitador se conecta a un variador-regulador de velocidad que permite controlar la velocidad de agitación con el fin de someter a la suspensión de pasta de papel al grado de turbulencia seleccionado. El recipiente está provisto de tres deflectores que

permiten aumentar el grado de turbulencia generado. La agitación evita la sedimentación de la pasta durante la fraccionización y por tanto la formación de una torta de fibras (Paper Research Materials Co. In. NY; Tappi Method T261-pm).

Está ampliamente demostrado que el efecto de los aditivos y la retención de cargas y finos es función del grado de turbulencia. Si se conoce el grado de retención de una máquina de papel, las condiciones de drenaje de la máquina se pueden simular a escala de laboratorio ajustando el grado de turbulencia en el DDJ para obtener ese grado de retención, tal y como se observa en la figura 5.2.2.

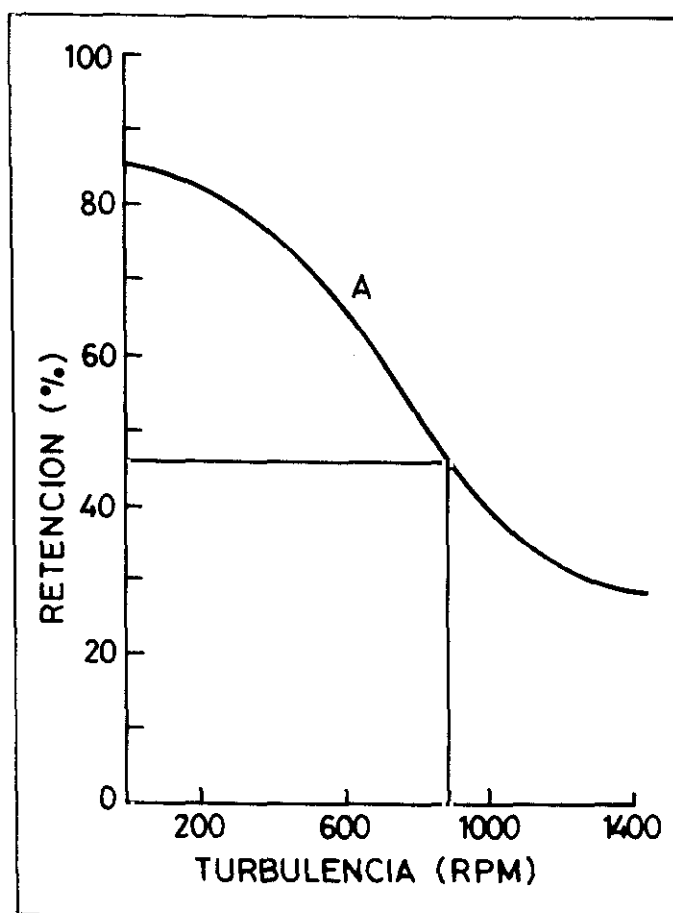


Figura 5.2.2.- Representación del grado de retención en función de la turbulencia.

Cabe destacar la utilidad del DDJ para simular las condiciones de la máquina de papel (Harbey R.D., y col. 1980; Pelton y col. 1979, Unbehend J.E., 1976, Britt K.W and Unbehend J.E., 1985; Hubbe M., 1988), así como la relación entre el grado de turbulencia generado en las diferentes partes de la máquina de papel con el grado de turbulencia generado en el DDJ, como se observa en la figura 5.2.3 (Tam Doo y col. 1984).

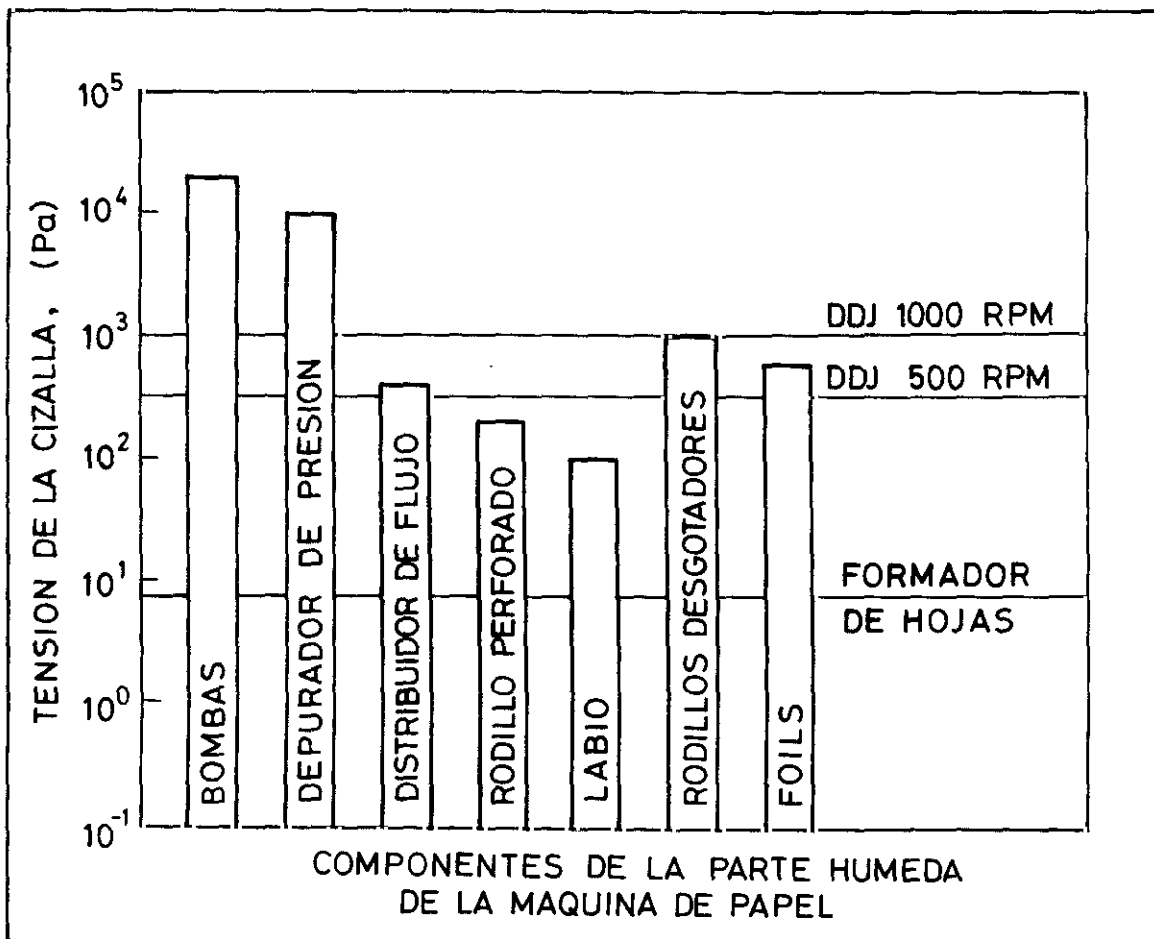


Figura 5.2.3.- Fuerzas de cizalla en los distintos elementos de una máquina de papel

Si las condiciones del DDJ simularan exactamente las condiciones reales de la máquina de papel, el equipo debería permitir la formación de una torta de fibras en función del tiempo y el drenaje se debería mejorar aplicando vacío. Teniendo en cuenta que las condiciones de formación de la torta de fibras en función del tiempo son

características para cada máquina y para cada conjunto de condiciones de operación de la misma, su simulación exacta en un equipo sencillo sería imposible. Por otro lado, la aplicación de vacío tiene gran importancia desde el punto de vista de la eliminación de agua, pero poca en la retención.

También existen en el mercado los formadores de hojas a escala de laboratorio que permiten estudiar la influencia de distintas variables sobre la formación de las hojas de papel. Estos equipos son útiles para estudiar las características finales de las hojas normalizadas. La formación de la hoja se lleva a cabo en ausencia de fuerzas de cizalla o turbulencia, es decir, en condiciones estáticas, por lo que los resultados obtenidos no siempre se consideran representativos de lo que ocurre en la máquina de papel. Asimismo, en el formador de hojas se opera con muy baja consistencia, del orden de la décima parte de la que se alimentaría en una máquina de papel que produjera papel del mismo gramaje. Esto hace que el equipo no sea representativo del proceso químico que tiene lugar en la parte húmeda de la máquina de papel. Por otro lado, la utilización del formador de hojas tampoco permite el estudio de la retención y drenaje.

Si bien el objetivo inicial de la utilización del DDJ es el estudio de la retención de finos y cargas bajo diferentes condiciones físicas y químicas, en este trabajo se ha utilizado también para:

- estudio de los procesos de floculación y refloculación, en función del grado de agitación y de las características de las pastas.
- caracterización de distintos tipos de flóculos en función de su comportamiento bajo la acción de fuerzas de cizalla.
- fraccionalización de la pasta.

Hasta ahora se ha considerado el fenómeno de retención de forma general, sin embargo, los fabricantes de papel distinguen entre retención de fibras y retención de cargas. La diferencia se basa en las fracciones celulósicas e inorgánicas. De acuerdo con esta clasificación la fracción de finos se considera parte de la fracción de las fibras, sin embargo, el comportamiento de los finos durante la formación de la hoja de papel se diferencia considerablemente del

comportamiento de las fibras.

La fracción de finos varía ampliamente de acuerdo con las diferentes zonas de la máquina de papel. Por ejemplo, la caja de alimentación puede presentar un 50% de finos, las aguas blancas un 90% y la hoja de papel un 15%. Durante la formación de la hoja, más de un 90% de la fracción de fibras es retenida. Sin embargo, la retención de los finos varía desde un 10% hasta un 80%, dependiendo del diseño de la máquina, de su velocidad, de las características iniciales de la pasta, del gramaje y del uso de aditivos de retención.

La concentración de la fracción de finos en la caja de alimentación es el resultado directo del grado de retención y tiene una gran importancia en el rendimiento de la fabricación de papel. Si consideramos que una parte importante de la fracción de finos va a pasar a formar parte de las aguas blancas, junto con las cargas no retenidas, la fraccionización de la suspensión en fibras y cargas no es suficiente.

La necesidad de la utilización de aditivos para mejorar la retención está determinada por el tamaño de las partículas que forman la suspensión de pasta. Por lo tanto, se ha considerado que una mejor fraccionización de la suspensión se puede llevar a cabo de acuerdo con las diferencias en el tamaño.

Como ya se ha mencionado, la alimentación de la máquina de papel puede considerarse que está constituida por cinco fracciones en agua:

- fibras
- cargas y finos
- materia coloidal
- materia disuelta de alto peso molecular
- materia disuelta de bajo peso molecular

La mayor parte de los aditivos usados en la fabricación de papel, en el caso de no haber sido retenidos, forman parte de la fracción coloidal o de la materia disuelta de alto peso molecular, mientras que las sales forman parte de la materia disuelta de bajo peso molecular.

Por razones prácticas en el presente trabajo la pasta se fracciona solamente en tres fracciones, para lo cual se ha utilizado

el DDJ y una centrífuga.

De acuerdo con el método de fraccionamiento seguido se hace una clara distinción entre el material retenido mecánicamente y, que constituye la fracción de fibras, el material que no se retiene mecánicamente pero que interesa que sea retenido, que constituye la fracción de finos y cargas (fracción FC), y la fracción disuelta y coloidal (fracción DC).

En la figura 5.2.4 se representa el fraccionamiento seguido en el DDJ.



Figura 5.2.4.- Esquema de fraccionamiento de la pasta de papel

De acuerdo con la teoría DVLO sobre la estabilidad de los coloides, es posible relacionar el óptimo de floculación con un valor del potencial zeta cercano a cero. Esta teoría es válida cuando el mecanismo de floculación desarrollado es el de neutralización, sin embargo en presencia de polímeros de medio y alto peso molecular no siempre se cumple. Por esta razón el estudio de los parámetros electrocinéticos de las suspensiones de pasta de papel, para la optimización de la dosis de floculante en los sistemas papeleros, no es siempre suficiente, sino que dicho estudio debe ir acompañado con otros métodos.

En el presente trabajo se propone una técnica para la determinación de la dosis óptima de aditivo, basada en el estudio de la evolución del tamaño de los agregados de partículas de cargas y finos en función de la dosis de aditivo. El equipo de medida consta de tres partes:

- Un analizador del tamaño de partícula LASENTEC, LAB-TEC 100 Particle Size Analyser, PSA.
- Un dosificador Metrohm Herisan, Dosimat E 535, que permite la adición controlada de polímero a la suspensión cuyo tamaño de partícula es medido por el PSA. El dosificador se controla mediante la unidad de proceso de datos.
- Una unidad de control y proceso de datos desarrollada para esta técnica de medida.

El equipo LAB-TEC 100 o PSA utiliza una fuente oscilante de luz láser infrarroja, para medir la distribución del tamaño de las partículas en suspensión. La luz que incide sobre una partícula se dispersa en todas direcciones y la luz reflejada se detecta por dos fotodetectores estereoscópicos (figura 5.2.5).

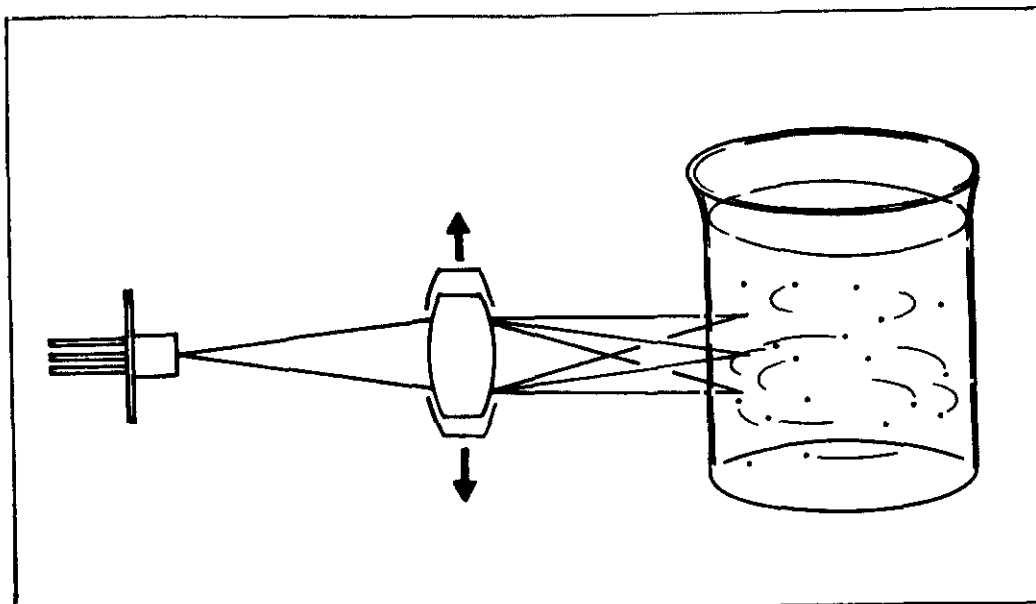


Figura 5.2.5.- Sistema de medida del equipo LAB-TEC 100

El tamaño de la partícula se mide en función del tiempo que necesita el rayo de luz para barrer toda la longitud de la partícula. La parte óptica del equipo es móvil y su posición se fija utilizando un micrómetro. La muestra con las partículas en suspensión se introduce en un vaso de precipitados de 100 ml situado sobre un agitador magnético, tal y como se esquematiza en la figura 5.2.6, para mantener una muestra lo más homogénea posible y evitar la sedimentación de las partículas en suspensión.

El diodo de láser y el fotodetector están estacionarios mientras que las lentes que enfocan el rayo de luz sobre la muestra vibran en dirección perpendicular al láser como se representa en la figura 5.2.7. La amplitud y frecuencia de la vibración es constante y, por lo tanto, también la velocidad de movimiento del rayo de luz. La amplitud del rayo de luz es de 3 mm y la medida se lleva a cabo en el punto central. La frecuencia es de 400 Hz y por tanto la velocidad de barrido es de $1,2 \text{ ms}^{-1}$.

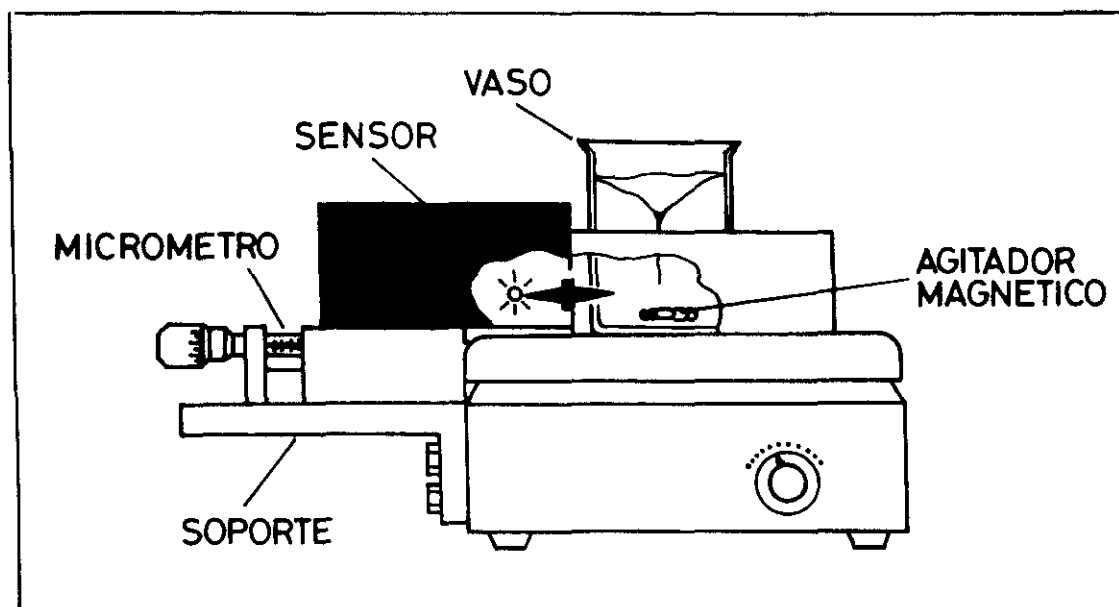


Figura 5.2.6.- Esquema de la disposición de la muestra en el PSA.

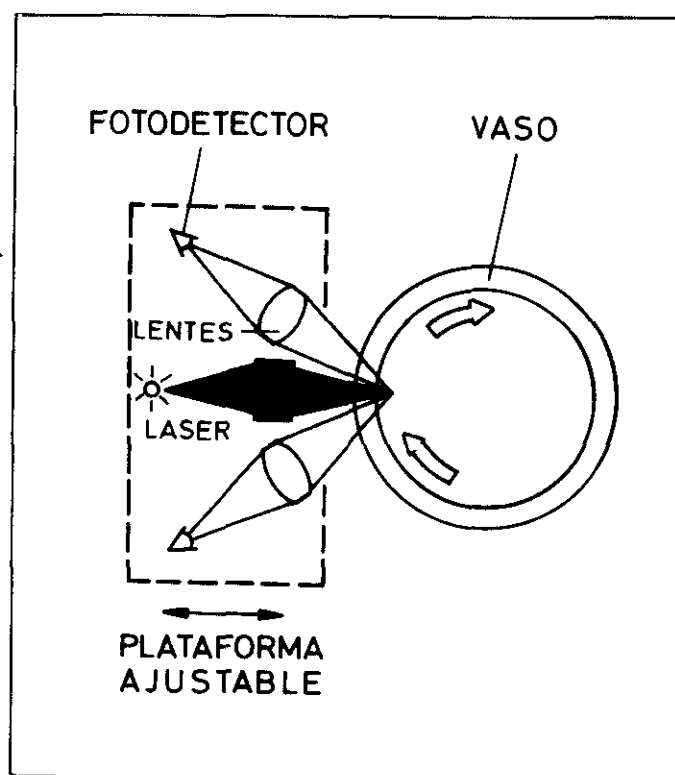


Figura 5.2.7.- Esquema del mecanismo óptico del PSA

La luz reflejada por las partículas se detecta por el fotodetector y la señal obtenida pasa al amplificador donde se filtra para eliminar los pulsos generados por las partículas fuera del plano focal. Las dimensiones del rayo de luz son de 2 micrómetros por 0,8 micrómetros en la dirección de la vibración y 10 micrómetros de profundidad del foco. La longitud de onda del diodo de láser de 5 mW es de 800 nm con una anchura espectral de 0,5 nm, de tal forma que se genera una densidad de flujo de $0,3 \text{ MW/cm}^2$ en el plano de la imagen. El rayo de luz se enfoca aproximadamente 1,3 cm dentro de la muestra.

El rango de medida del equipo es de 240 μm y la medida se lleva a cabo dentro de los siguientes rangos: <2, 2-4, 4-8, 8-16, 16-32, 32-64, 64-128, 128-256 μm . La técnica permite determinar la distribución y el cambio de tamaño de la fracción de finos y cargas en función de la dosis de polímero que es la fracción de mayor interés. Dada la heterogeneidad de la suspensión, existen partículas que caen fuera del rango de medida, si bien, no son significativas en relación al fenómeno estudiado.

Las muestras analizadas contienen una o varias de las siguientes fracciones: fracción de fibras, fracción de cargas y finos, y fracción de material disuelto y coloidal. La técnica de medida se centra en la floculación de las cargas y finos, que es la de mayor interés para la retención.

Para poder llevar a cabo el estudio de la fracción disuelta y coloidal las muestras se prepararon incorporando la fracción DC a una suspensión de carga. La suspensión de carga de partida se denomina, en el presente trabajo, blanco y se ha seleccionado en función de sus propiedades, las cuales permiten su floculación por adición de una pequeña proporción de polielectrolito. Las muestras analizadas en presencia del blanco se corrigen de acuerdo con el consumo de polielectrolito por dicha carga.

La adición de polielectrolito a la suspensión se lleva a cabo en 20 etapas. La cantidad añadida en cada etapa aumenta desde 0.3 ml en las primeras etapas hasta 2.5 ml en las últimas. En total se añaden 17.5 ml de disolución diluida de polielectrolito a la muestra si bien estas etapas pueden ser modificadas de acuerdo con cada tipo de muestra.

5.2.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez refinada la pasta se determina la humedad de la misma y se pesa la cantidad de pasta de papel necesaria para obtener una suspensión de un litro a la consistencia deseada. La pasta entonces se desintegra en agua destilada a una velocidad de 3000 revoluciones en el desintegrador húmedo. En el caso de que se desee estudiar la influencia de las cargas o de las sales estas fracciones se añaden a la pasta antes de ser desintegrada.

Posteriormente, la suspensión de pasta de papel obtenida se deposita en el DDJ donde se agita a una velocidad previamente seleccionada (500 rpm) con el fin de mantenerla homogénea. En todos los ensayos el agitador se sitúa a tres milímetros por encima de la malla.

Antes de comenzar cada ensayo, en el mismo vaso, se mide el pH, la temperatura y la conductividad con el fin de establecer las características iniciales de la muestra. Posteriormente, se fija la velocidad de agitación requerida para cada estudio.

El filtrado se obtiene a través de la válvula de drenaje una vez despreciados los primeros 100 ml de aguas blancas, asimismo también se desprecian los últimos 200 ml. Una vez que la muestra ha sido obtenida, se continúa el drenaje sin agitación hasta que se forma una torta de fibras fácilmente eliminable. El equipo entonces se desmonta, se limpia y se prepara para la siguiente muestra.

El filtrado, que simula las aguas blancas, se fracciona a su vez mediante centrifugación a 3000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante, es la fracción DC. La fracción FC se obtiene por arrastre del sedimento del tubo con la misma cantidad de agua destilada, que el volumen de la fracción DC separada previamente.

En el caso de que se desee estudiar la influencia de la dosis de aditivo sobre la retención de finos y cargas, el ensayo de floculación se realiza en el DDJ. Una vez preparada la pasta se añaden sucesivas dosis del floculante diluido y se toman muestras del filtrado con el fin de analizar la turbidez para cada dosis. La parte del filtrado no utilizada se recicla al vaso del DDJ. De este modo se pueden representar las gráficas de turbidez frente a la dosis de floculante para cada caso.

En los estudios del proceso de floculación y refloculación en función de las fuerzas de cizalla se añade la correspondiente dosis de floculante a la suspensión de pasta en el DDJ y se homogeneiza a 250 rpm. Una vez el sistema ha floculado se toma la muestra de filtrado para determinar su turbidez. Posteriormente, se incrementa la velocidad de agitación en etapas sucesivas y se toman las muestras de filtrado para cada velocidad de agitación. Una vez se alcanza una velocidad de 2000 rpm se deja reposar la muestra durante 5 minutos para que se desarrolle el proceso de refloculación y se vuelve a repetir la secuencia de agitación y toma de muestras anterior. De este modo se obtienen las curvas de turbidez frente a la velocidad de agitación en el caso de dispersión del estado de floculación y de refloculación, lo cual permite la caracterización de los distintos tipos de flóculos formados.

5.2.3.- OPTIMACION DE LA TECNICA DE MEDIDA

El equipo utilizado para el estudio de la demanda de polímero solamente detecta la floculación y cambio del tamaño medio de las partículas dentro del intervalo de tamaño de las cargas pero no de la materia coloidal o disuelta. Por lo tanto, la floculación de las fracciones de la pasta de papel que no presenten finos y cargas no puede ser detectada directamente. Este impedimento se solventa mediante la adición de una carga que no interfiera con la muestra y cuya floculación pueda ser detectada con el equipo. Las especificaciones de dicha carga, que se denomina blanco, son que no interfiera con el sistema y que presente un bajo consumo de polielectrolito. Debido al consumo de polímero por la carga añadida las medidas experimentales deben ser corregidas de acuerdo con el consumo del blanco.

La selección de la carga se llevó a cabo con el fin de utilizar una carga inerte de tamaño constante. En la tabla 5.2.1 se presentan las cargas estudiadas y el consumo de polietilenimina que presentan.

Tabla 5.2.1.- Consumo de PEI por las distintas cargas.

Producto	mg PEI/g de producto
Suspensión de arcilla	0.8-4.5
Arcilla en polvo	0.8-4.0
Suspensión de carbonato cálcico	6-18
Carbonato cálcico en polvo	0.8-4.5

De este modo se ha seleccionado como blanco la arcilla en polvo (Euroclay). La muestra de arcilla se prepara en agua destilada con una concentración de un gramo por litro. Con el fin de tener una distribución homogénea del tamaño de partícula la suspensión del blanco se agita durante 24 horas en un agitador magnético antes de su uso. En estas condiciones se obtuvo una dispersión estable con un tamaño medio de partícula de 8 μm aproximadamente.

Con el fin de establecer la posible influencia de las sales sobre el consumo de polielectrolito por el blanco, se ha llevado a cabo el estudio del consumo de polímero por suspensiones de 1 g/l de Euroclay para distintas concentraciones de sales. En la figura 5.2.8 se muestran los resultados obtenidos con el PSA y en la tabla 5.2.2 los valores de conductividad y demanda de polietilenimina para las distintas muestras.

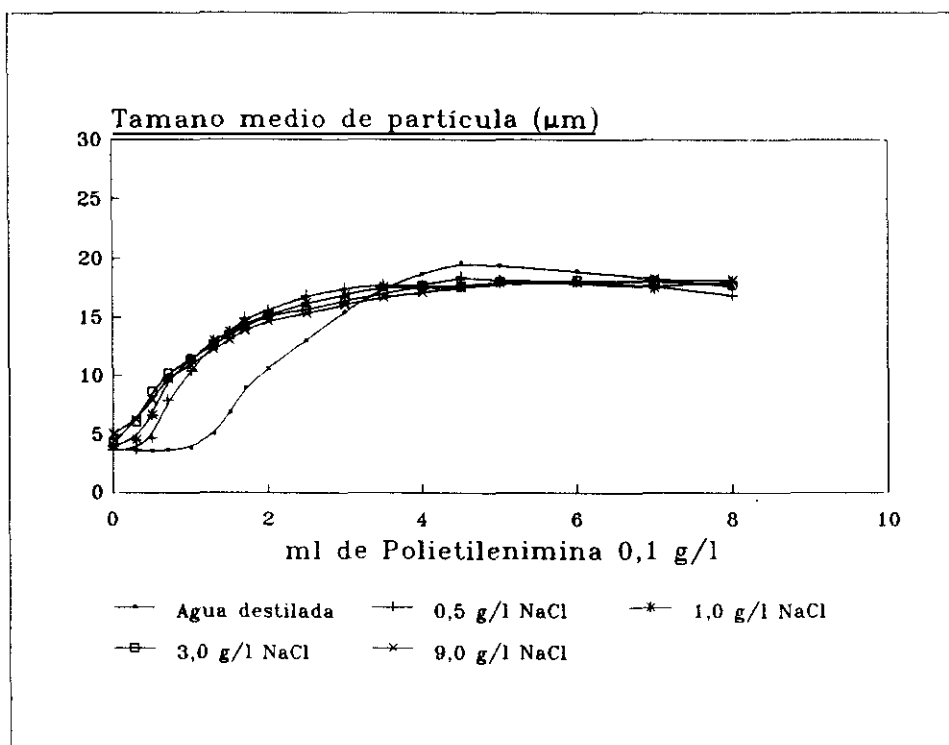


Figura 5.2.8.- Efecto de la salinidad sobre el blanco

Tabla 5.2.2.- Influencia de la salinidad sobre el blanco.

Concentración de sal	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	mg PEI/g arcilla
Agua destilada	4	1,1-4,5
0.5 g/l NaCl	728	0,3-3,3
1 g/l NaCl	2010	0-3,9
3 g/l NaCl	5320	0-4,4
9 g/l NaCl	15800	0-4,4

Los resultados muestran que un aumento de la salinidad reduce considerablemente el consumo de polielectrolito por la suspensión de Euroclay o blanco, incluso para bajas concentraciones de sal. Esto se debe a que la presencia de sales disminuye el espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica, por tanto disminuyen las fuerzas repulsivas entre las partículas, actúan las fuerzas atractivas y se produce la floculación de la suspensión.

Para estudiar la influencia de las sales sobre el consumo de polímero por las distintas fracciones de la pasta es necesario la utilización de un blanco cuyo consumo de polímero no varíe en función de la conductividad de la suspensión. De acuerdo con la figura 5.2.8, el consumo de polímero por la suspensión de arcilla disminuye acusadamente incluso para muy bajas concentraciones de sal. Por lo tanto, se preparó un nuevo blanco con 1 g/l de Euroclay y 0.1 g/l de cloruro sódico en agua destilada. La figura 5.2.9 muestra los resultados de la demanda de polietilenimina del nuevo blanco en presencia de distintas concentraciones de cloruro sódico y de cloruro cálcico y la tabla 5.2.3 los valores de conductividad y consumo de polielectrolitos de las distintas muestras.

Tabla 5.2.3.- Influencia de la salinidad sobre el nuevo blanco.

Concentración de sal	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	mg PEI/g arcilla
Agua destilada	4	0-2,7
1 g/l NaCl	2120	0-2,7
9 g/l NaCl	18700	0-4,4
1 g/l CaCl_2	1800	0-2,7
9 g/l CaCl_2	12400	0-4,4

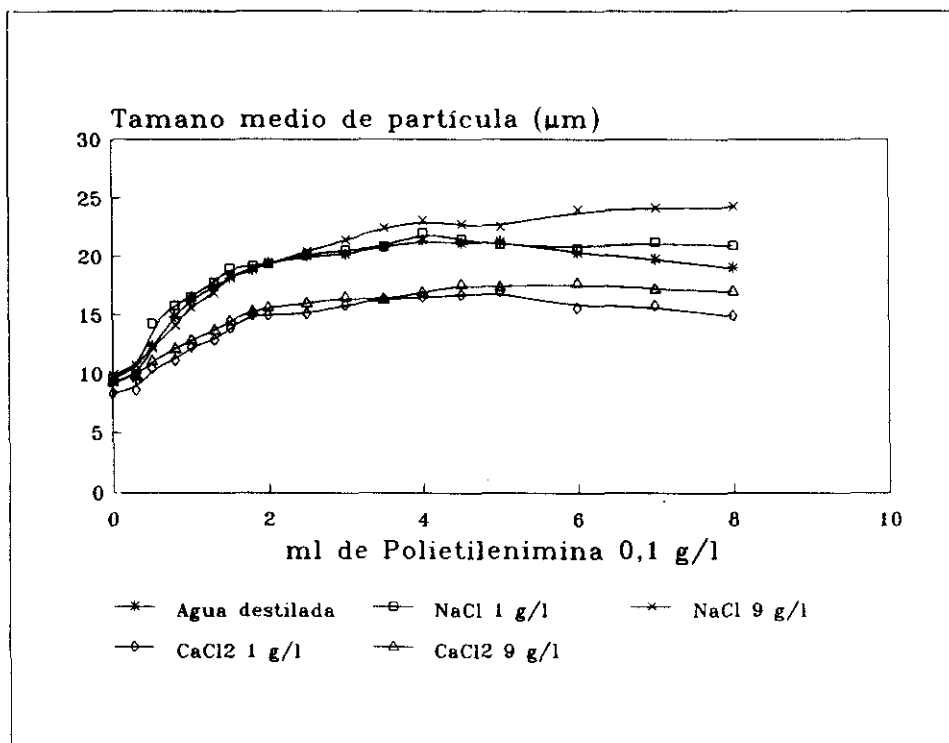


Figura 5.2.9.- Efecto de la salinidad sobre el nuevo blanco.

Los resultados muestran que la floculación comienza en todos los casos desde la primera adición de polietilenimina sin existir grandes diferencias en el consumo de polímero al variar la concentración de cloruro sódico o cloruro cálcico, por lo que la suspensión de 1 g/l de Euroclay y 0,1 g/l de NaCl se eligió como blanco.

La técnica del PSA se había utilizado exclusivamente para el análisis del consumo de polielectrolito por la fracción DC de las diferentes pastas. Sin embargo, en este trabajo se considera la posibilidad de aplicar la técnica de medida a todas las fracciones de la pasta.

Los experimentos se han realizado con una pasta de fibra de eucalipto con un 1% de consistencia y un 25% de carbonato cálcico, sobre fibra seca. El carbonato cálcico, en suspensión del 75%, se eligió como carga para el presente estudio debido a que simula mejor

las características reales de las pasta de las fábricas de papel.

Las muestras analizadas en el PSA se prepararon añadiendo 10 ml de cada fracción de la pasta a 90 ml del blanco (1 g/l Euroclay + 0,1 g/l NaCl). Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la figura 5.2.10.

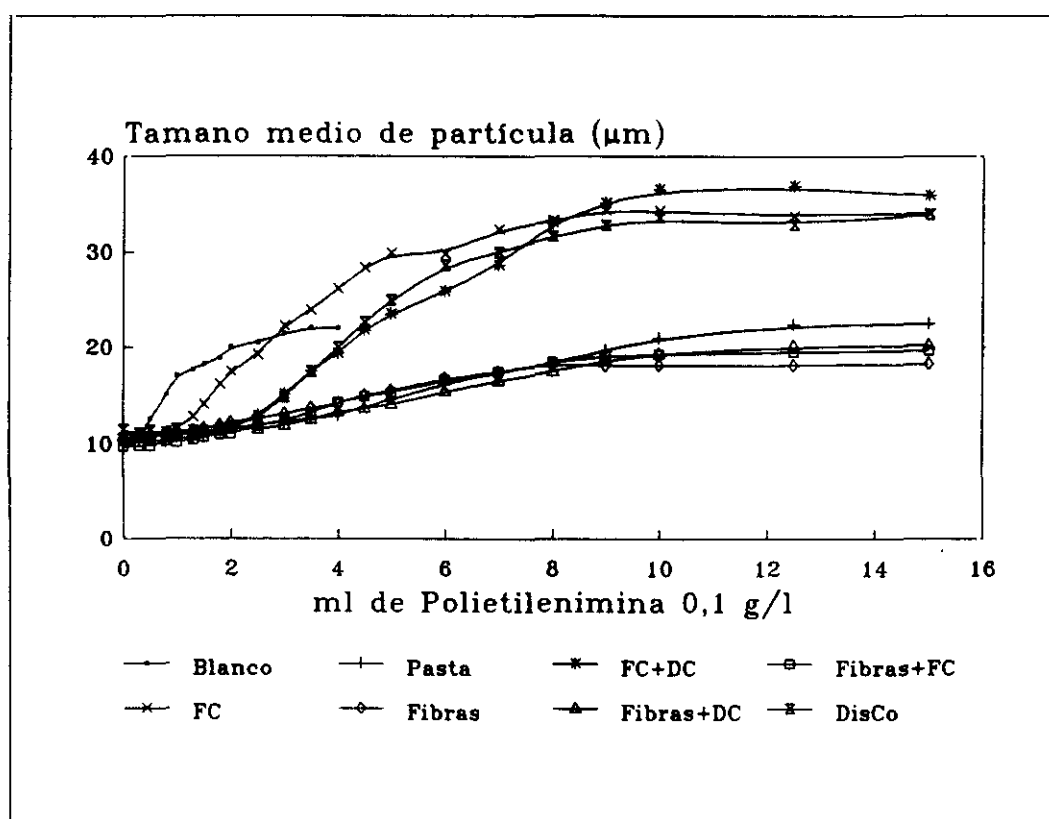


Figura 5.2.10.- Análisis de las distintas fracciones de la pasta

En la tabla 5.2.4 se resumen los resultados obtenidos para la demanda de polietilenimina por las distintas fracciones de la pasta.

Tabla 5.2.4.- Consumo de PEI por las distintas fracciones de la pasta.

Fracción de la pasta	Demanda de PEI (mg PEI/g de fibras)
Pasta	8
Fibras	6
Fibras + FC	6
Fibras + DC	8
FC + DC	7
FC	4
DC	5

Los resultados muestran que es posible la utilización de esta técnica de medida para la determinación de la demanda de polietilenimina de las distintas fracciones de la pasta, incluso en presencia de fibras. Debido a que las fibras se encuentran fuera del rango de medida su presencia introduce un error en la determinación del tamaño medio de las partículas. Asimismo, los flóculos formados también son más grandes por lo que se salen del rango de medida. Este fenómeno podría explicar que el estado floculado en presencia de fibras presente un tamaño medio de partículas más pequeño.

Asimismo, se observa que el comportamiento de la fracción FC+DC es representativo del comportamiento de la suspensión de pasta. De este modo para realizar un estudio del sistema bastaría con el análisis de las fracciones de FC+DC, FC y DC.

Si bien los datos demuestran la posibilidad del uso del PSA para la determinación de la demanda de polímero incluso en presencia de fibras, esto solamente es cierto para determinados polímeros. En el caso de estudiar el consumo de polímeros de elevado peso molecular que forman flóculos de gran tamaño, las fibras interfieren de tal manera que es difícil la interpretación de los resultados. Por lo tanto no se considera oportuno el estudio de las diferentes fracciones en presencia de fibras para alcanzar los objetivos del presente trabajo.

Con el objetivo de eliminar la posible interferencia del blanco con el consumo de polímero de las diferentes fracciones se ha estudiado la posibilidad de eliminar la presencia del blanco de todas aquellas fracciones en las que no sea imprescindible, es decir, de las

fracciones de FC+DC y FC. Para ello se estudia el comportamiento de una suspensión de pasta de eucalipto con una consistencia del 1% y un 25% de carbonato cálcico en suspensión como carga, sobre fibra seca. Los resultados del análisis de 100 ml de la fracción FC y 80 ml de arcilla + 20 ml de dicha la fracción FC se representan en la figura 5.2.11 para la fracción FC y en la figura 5.2.12 para la fracción FC+DC.

De acuerdo con los resultados experimentales se observa que es posible estudiar las fracciones de FC+DC y FC en ausencia del blanco y que un aumento de la cantidad de muestra analizada no presenta un aumento proporcional en la demanda de polímero. Esto podría ser atribuido a que la floculación química, en este caso, no tiene lugar de forma estequiométrica, es decir, proporcionalmente a la carga de la muestra, sino que la interacción entre las partículas tiene una gran importancia. Por este motivo se considera aconsejable la no dilución de las muestras y el análisis de 100 ml de muestra sin adición de la suspensión de arcilla siempre que sea posible. En el caso de que el consumo de polielectrolito sea mayor de 17,5 ml, se aconseja la no dilución de la muestra, que era el método empleado hasta ahora, sino que se utilizan disoluciones de polímero mas concentradas.

La detección de la floculación sin haber llegado a neutralizar totalmente la carga de las muestras es una de las principales ventajas del método de medida utilizado frente a los equipos comerciales basados en medidas electrocinéticas, que lo que determinan, es la demanda de polímero necesaria para alcanzar el punto isoeléctrico de la suspensión. Dichos métodos son de gran utilidad para el caso de que el mecanismo predominante de floculación sea el de neutralización, mientras que en los demás casos son útiles como medidas complementarias que permitan un mayor conocimiento sobre el fenómeno de la floculación.

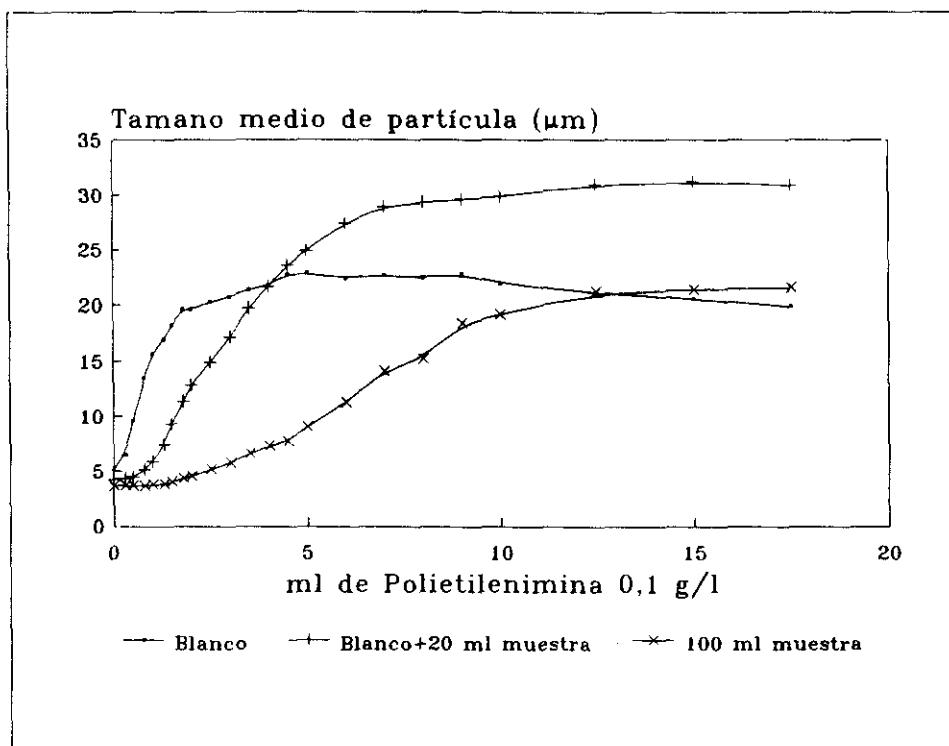


Figura 5.2.11.- Comparación de 20 ml y 100 ml de la fracción de FC.

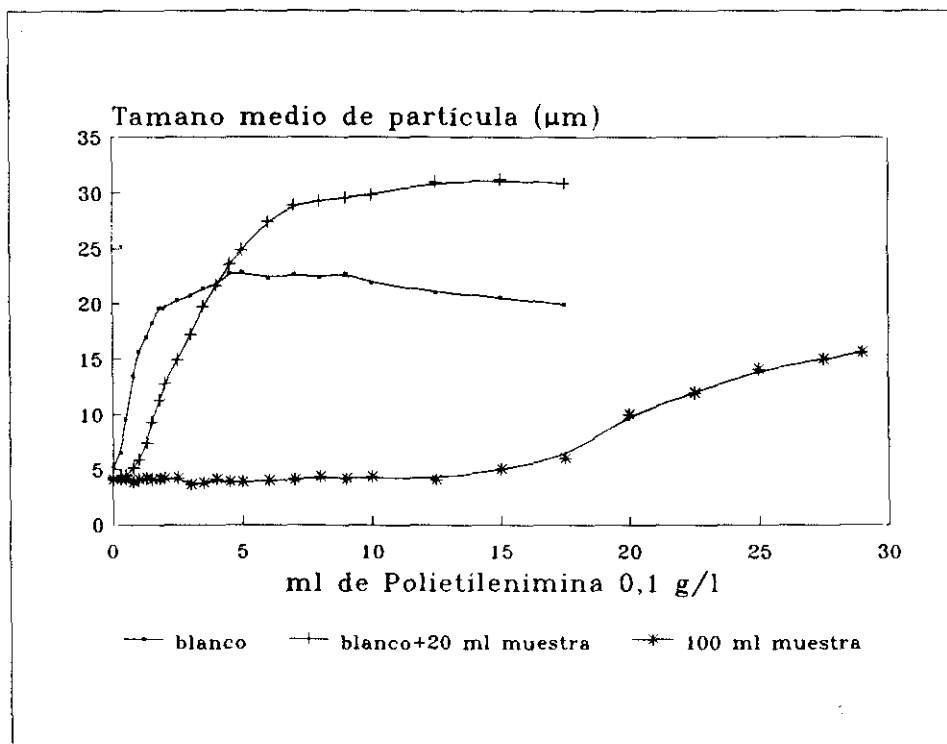


Figura 5.2.12.- Comparación de 20 ml y 100 ml de la fracción de FC+DC.

Con los ensayos previos realizados se consigue la optimación de la técnica de análisis. A continuación se resumen los principales cambios introducidos con respecto al procedimiento anterior.

- Estudio de las fracciones DC, FC y FC+DC y no solamente de la fracción DC.
- Posibilidad del estudio de la fracción completa de pasta, cuando sea necesario, excepto en el caso de estudiar la demanda de polímeros de muy alto peso molecular, como por ejemplo poliacrilamidas.
- Estudio de 100 ml de muestra de las fracciones FC y FC+DC sin ser necesario la adición de ningún blanco.
- El análisis de las muestras de la fracción DC se realiza en presencia de un blanco de 1 g/l de arcilla y 0.1 g/l de cloruro sódico.
- Ampliación del estudio de polímeros no solamente a la polietilenimina sino también a otro tipo de polielectrolitos. De este modo se evita la interferencia de la presencia de dos polímeros diferentes siempre que dicha interacción no sea objeto de estudio.

5.2.4.- CONSUMO DE POLIMERO POR DIFERENTES TIPOS DE SUSPENSIONES DE PASTAS

El presente estudio se ha llevado a cabo con el fin de conocer la influencia de varios tipos de pasta de celulosa, y del grado de refino de las mismas sobre la demanda de polielectrolito de las distintas fracciones de la pasta. En la tabla 5.2.5 se resumen los resultados obtenidos en el análisis de las diferentes muestras en el PSA.

Tabla 5.2.5.- Resultados del PSA para distintos tipos de pastas.

Tipo de pasta	Refino (*SR)	mg PEI/g de fibra	
EUCALIPTO 1%	18	DC	0.3
		FC	0.1
		FC+DC	0.1
PINO 1%	15	DC	0.2
		FC	0.1
		FC+DC	0.1
70% EUCALIPTO 30% PINO 1%	36	DC	0.6
		FC	0.1
		FC+DC	0.2
	56	DC	0.8
		FC	0.1
		FC+DC	0.4
KAPPA 1%	20	DC	4.0
		FC	1.1
		FC+Disco	2.5
KAPPA 2%	20	DC	8.2
		FC	2.2
		FC+DC	4.8

Existe una gran diferencia en el consumo de polielectrolito de las pastas de fibra virgen y de papel reciclado. El estudio de la pasta de papel reciclado (kappa pulp) muestra un elevado consumo de polielectrolito debido a su composición y presenta problemas en la preparación debido a que las muestras son poco reproducibles para pequeños volúmenes.

Las pastas de fibra virgen puras presentan muy bajo consumo de polietilenimina, dicho consumo aumenta al aumentar el grado de refino. El mayor refino produce la degradación de la superficie de las fibras así como cambios en su estructura, debido al aumento en el grado de fibrilación. Asimismo, se disuelven una mayor cantidad de componentes químicos que son los principales responsables del incremento en el consumo de polielectrolito. La tabla 5.2.6 recoge las principales sustancias disueltas durante el refino de una pasta al sulfato bien lavada.

Tabla 5.2.6.- Sustancias disueltas durante el refino

Lignina	41.8%
Hidroxiácidos	3.9%
Xilosa	43.5%
Manosa	1.8%
Galactosa	2.0%
Glucosa	3.1%
Otros	3.9%

Con el fin de simular mejor las condiciones reales de la pasta en la máquina de papel se considera la preparación de las pastas objeto de estudio a partir de fibra virgen en presencia de cargas. Como ya se ha indicado, la carga seleccionada fué el carbonato cálcico. Entre los posibles tipos de carbonato cálcico se han estudiado el carbonato cálcico en polvo y en dispersión al 75%.

El consumo de polietilenimina de las diferentes fracciones del carbonato cálcico en polvo y en dispersión se presentan en las figuras 5.2.13 y 5.2.14 respectivamente. En ambos casos se ha estudiado una muestra de 2.5 g/l de carbonato cálcico sobre base seca.

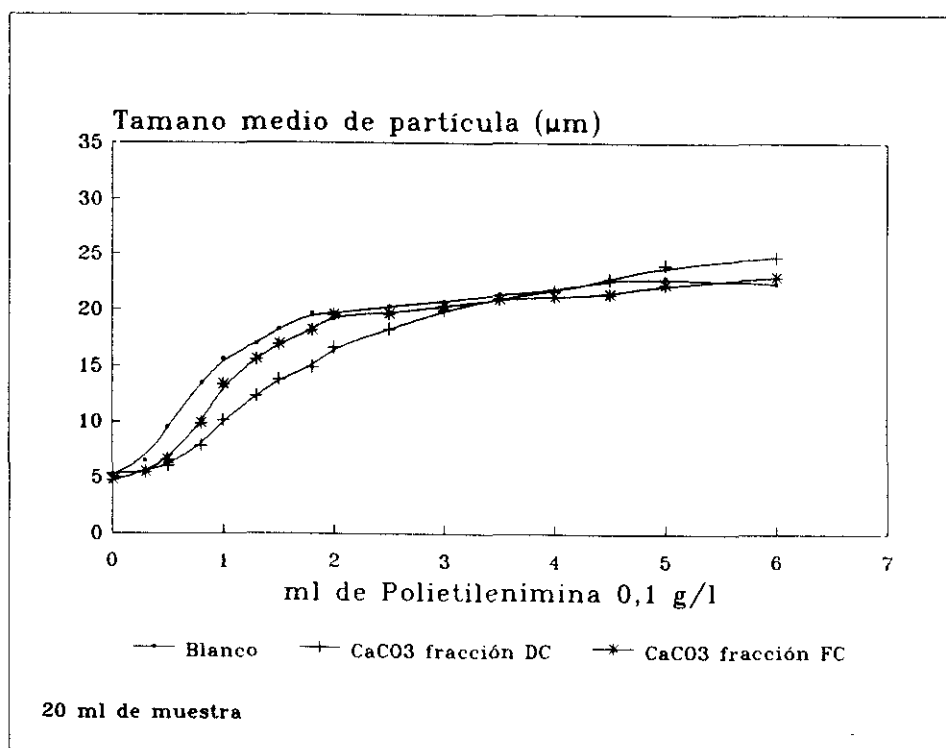


Figura 5.2.13.- Consumo de PEI por el carbonato cálcico en polvo.

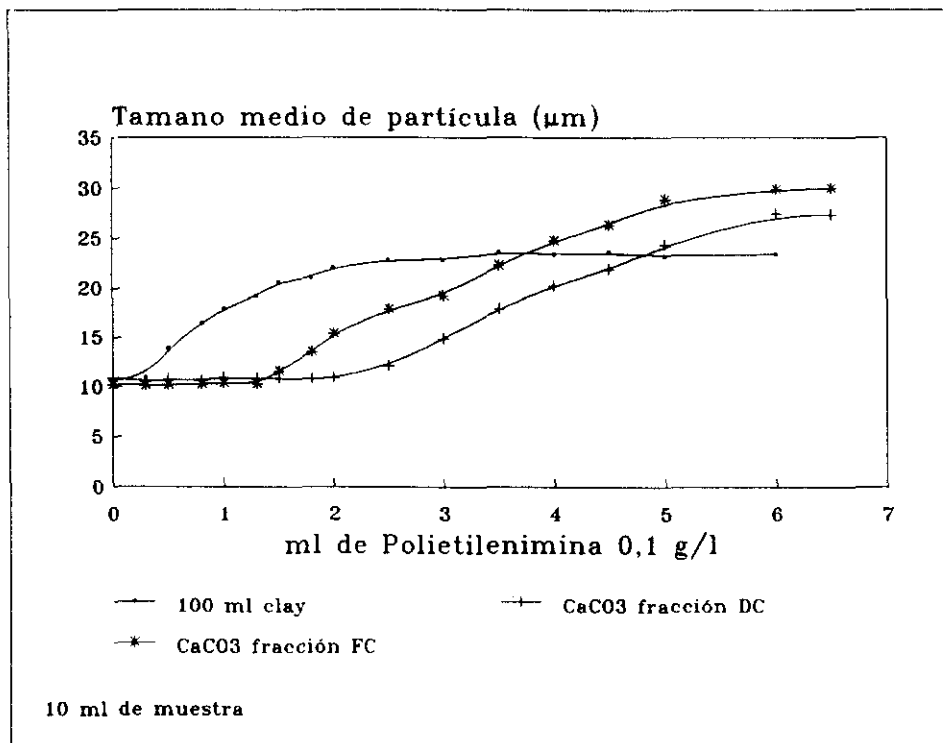


Figura 5.2.14.- Consumo de PEI por el carbonato cálcico en dispersión.

Los resultados muestran un bajo consumo de polímero para el caso del carbonato en polvo, siendo ligeramente superior en la fracción DC. En el caso del carbonato cálcico en dispersión, el consumo de polielectrolito es mucho mayor y representa mejor las condiciones reales de las fábricas de papel, por lo que es el que se utiliza en los siguientes ensayos.

A continuación se presenta el estudio del consumo de polietilenimina de las diferentes fracciones de la pasta a pH neutro y alcalino. Los resultados obtenidos con el PSA se recogen en las figuras 5.2.15, 5.2.16 y 5.2.17 para el caso de la fracción DC, FC y FC+DC respectivamente.

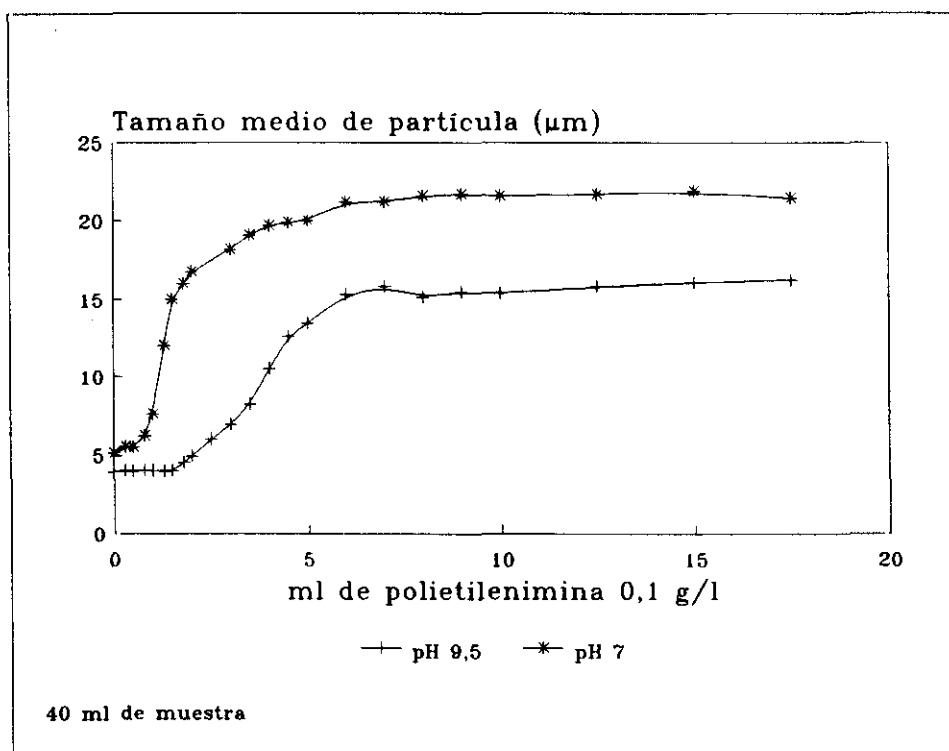


Figura 5.2.15.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción DC.

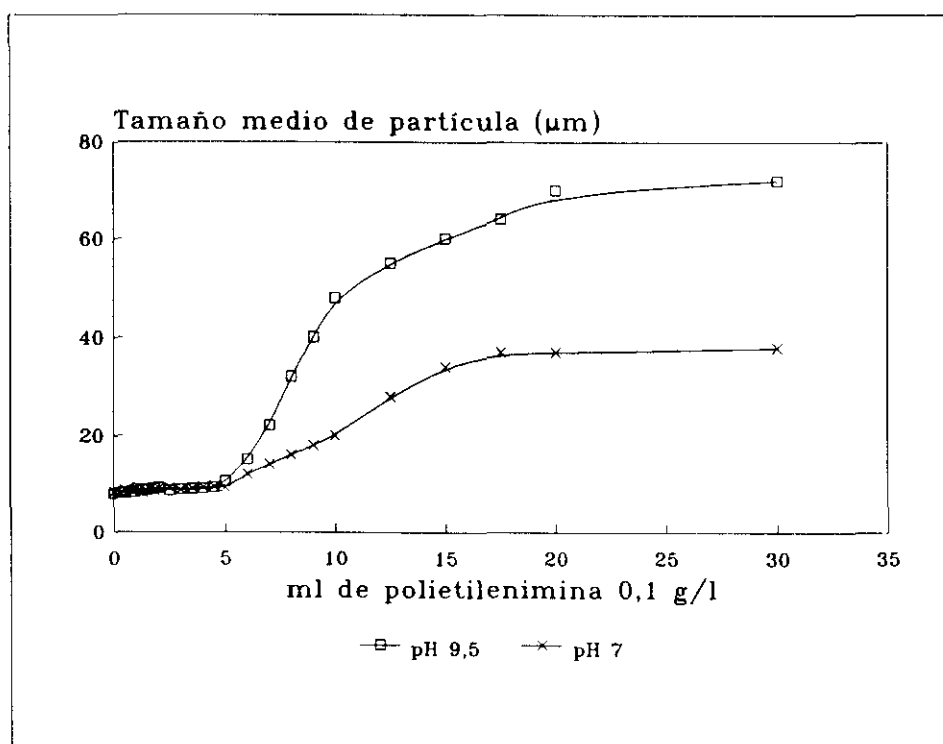


Figura 5.2.16.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción FC.

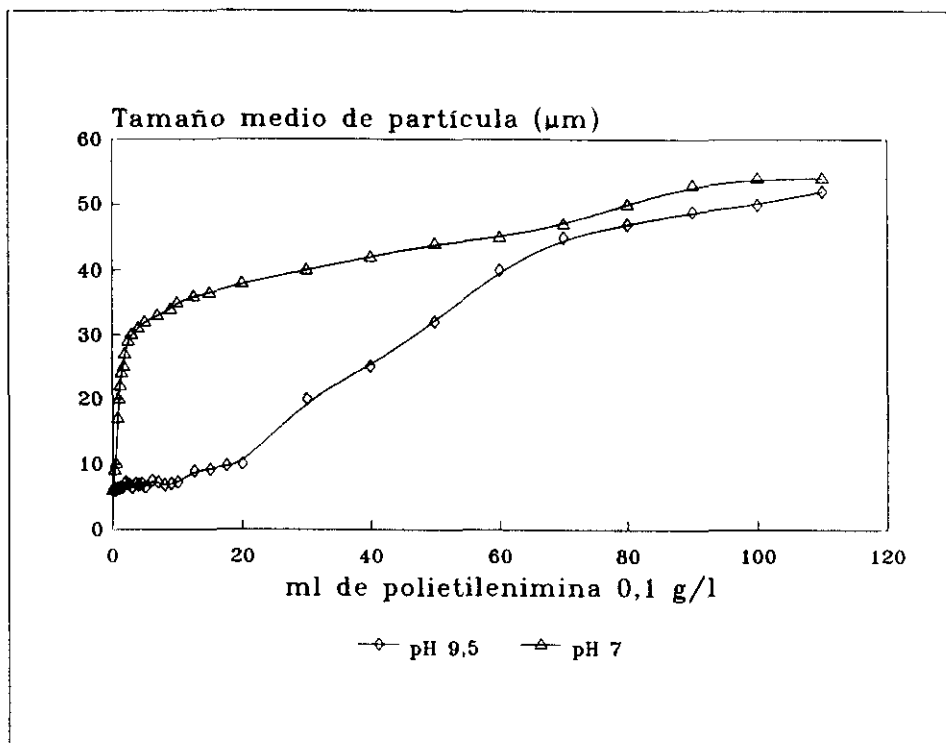


Figura 5.2.17.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción FC+DC.

De forma general se observa que a pH alto el consumo de polímero aumenta y que las principales diferencias aparecen en las fracciones de DC y FC+DC. Esto se puede deber al equilibrio existente entre los iones carbonato y bicarbonato, presentes en la disolución, en función del pH.

El estudio de la influencia del pH sobre el consumo de PEI de una pasta de eucalipto de consistencia 1%, en presencia de un 15% de carbonato cálcico en dispersión, se realiza para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un pH de 5, 7 y 9. Las muestras se preparan en el DDJ y tras su fraccionamiento se analizan la turbidez y la demanda de polímero de las distintas fracciones de cada muestra. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.2.7. Las medidas de la turbidez recogidas en la tabla son el valor medio de tres medidas experimentales realizadas en el turbidímetro. Las muestras se diluyen para el análisis cuando es necesario.

Tabla 5.2.7.- Influencia del pH sobre las distintas fracciones de la pasta.

pH	Fracción	Turbidez	mg PEI/g de fibra
5	FC+DC	366	4.0
	FC	275	2.8
	DC	17	2.4
7	FC+DC	1909	3.0
	FC	1050	3.2
	DC	36	2.2
9	FC+DC	2744	3.2
	FC	1791	2.4
	DC	39	2.0

Desde un punto de vista teórico el aumento del pH produce un aumento de la carga de las fibras y por lo tanto un mayor consumo de polímero en pastas de fibra pura. Sin embargo, la presencia de carbonato cálcico en dispersión, produce una alteración de los iones predominantes en disolución en función del pH. De tal forma que el estudio de la influencia del pH es compleja y se sale de los objetivos presentes. De este modo los estudios posteriores se realizan al pH de las muestras, sin llevar a cabo un ajuste del mismo, con el fin de evitar alteraciones de las mismas.

5.2.5.- OPTIMACION DE LA DOSIS DE POLIMERO

La optimación de la dosis de polímero se lleva a cabo de acuerdo con los estudios de la turbidez del filtrado obtenido en el DDJ frente a la dosis de polielectrolito. En este trabajo se propone, además, la posibilidad de llevar a cabo la optimación a partir de los resultados obtenidos en el PSA.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una pasta de papel de consistencia 1%, formada a partir de la mezcla de 70% de pasta de eucalipto, 30% de pasta de pino y 25%, sobre fibra seca, de carbonato cálcico (sobre base seca) en dispersión. Los estudios de la turbidez del filtrado obtenido con el DDJ, o fracción de FC+DC, frente a la dosis de polietilenimina se llevaron a cabo para distintas conductividades (figura 5.2.18).

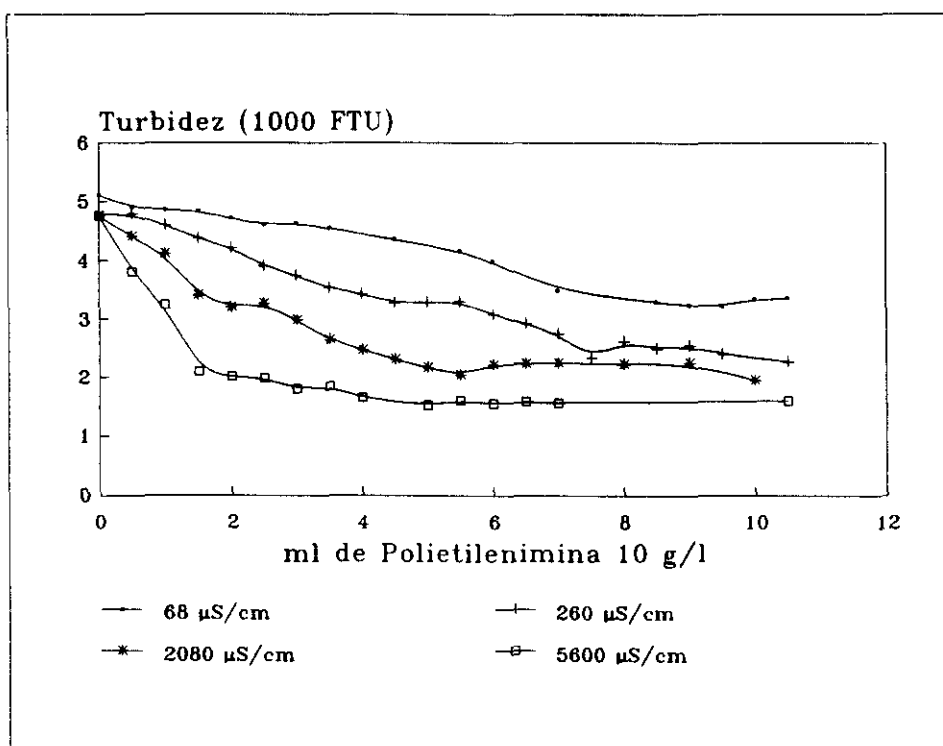


Figura 5.2.18.- Turbidez frente a la dosis de PEI a distintas conductividades.

Se observa que un aumento de la conductividad disminuye la demanda de polietilenimina necesaria para la floculación de las muestras, puesto que el grado de floculación es una función decreciente de la turbidez de la muestra. A muy bajas conductividades, la selección de la dosis óptima de polímero es difícil, debido a que las curvas no presentan un mínimo definido dentro del intervalo de dosis de polímero considerado. La selección de una única dosis de polímero común para los experimentos realizados a diferentes conductividades presenta el problema de sobredosis en presencia de un alto contenido de sales en disolución. La dosis de polímero seleccionada, desde este punto de vista, para ser añadida en el DDJ es la mitad de la dosis óptima para la floculación de la pasta a una conductividad de 2000 $\mu\text{S/cm}$ aproximadamente.

De este modo, los estudios de turbidez frente a la dosis de Bubond, de poliacrilamida y de Redifloc se llevaron a cabo para una conductividad de 2000 $\mu\text{S/cm}$. Los resultados obtenidos se recogen en las figuras 5.2.19, 5.2.20 y 5.2.21 respectivamente.

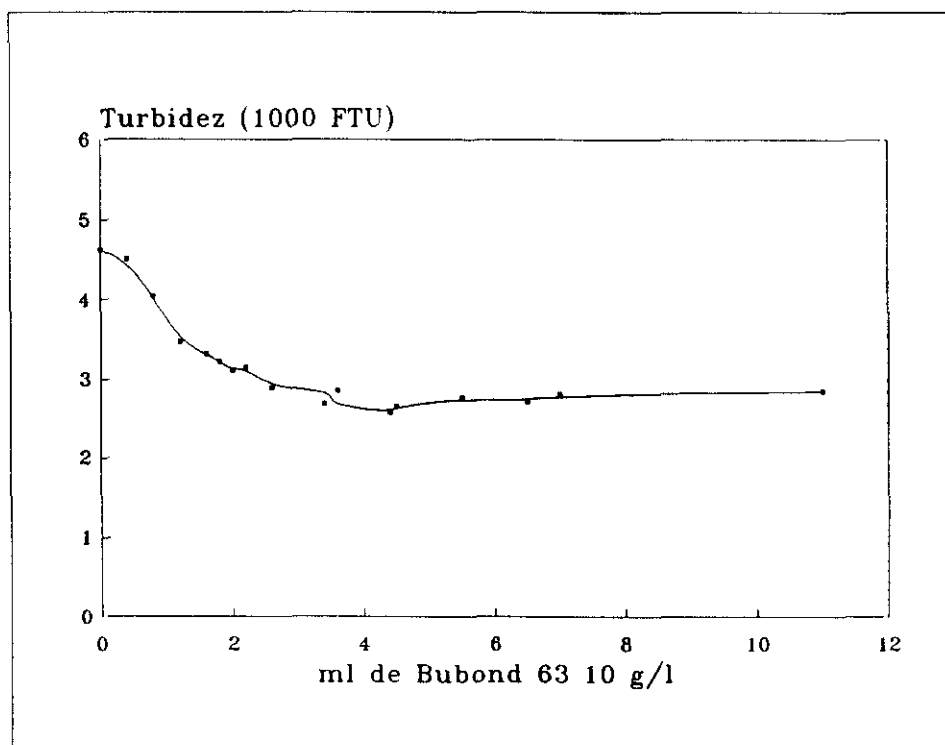


Figura 5.2.19.- Turbidez frente a la dosis de Bubond para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

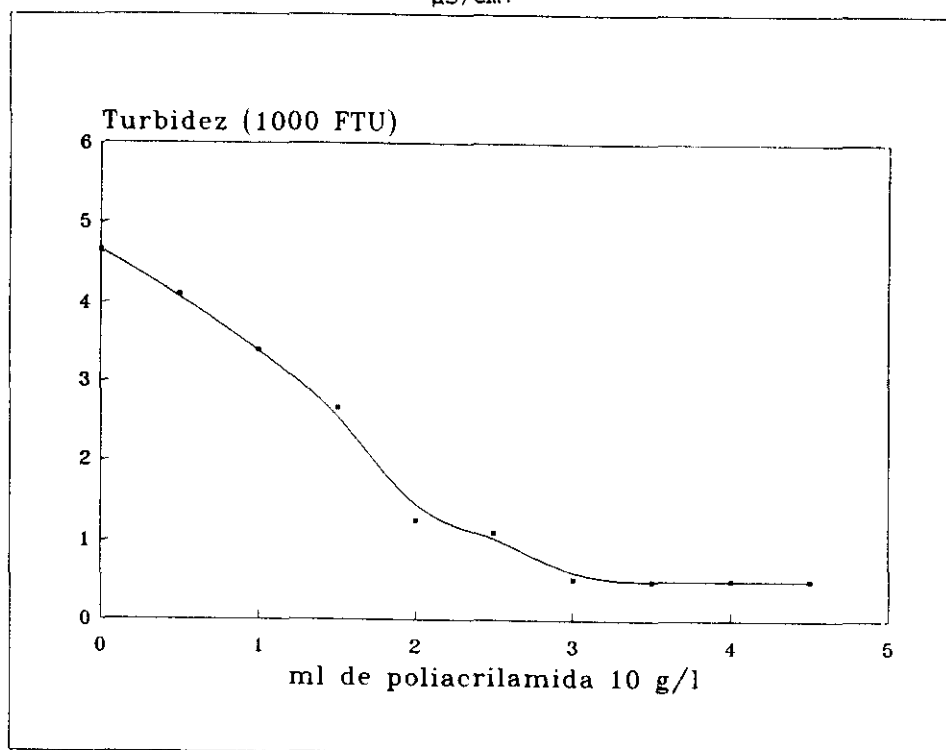


Figura 5.2.20.- Turbidez frente a la dosis de poliacrilamida para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

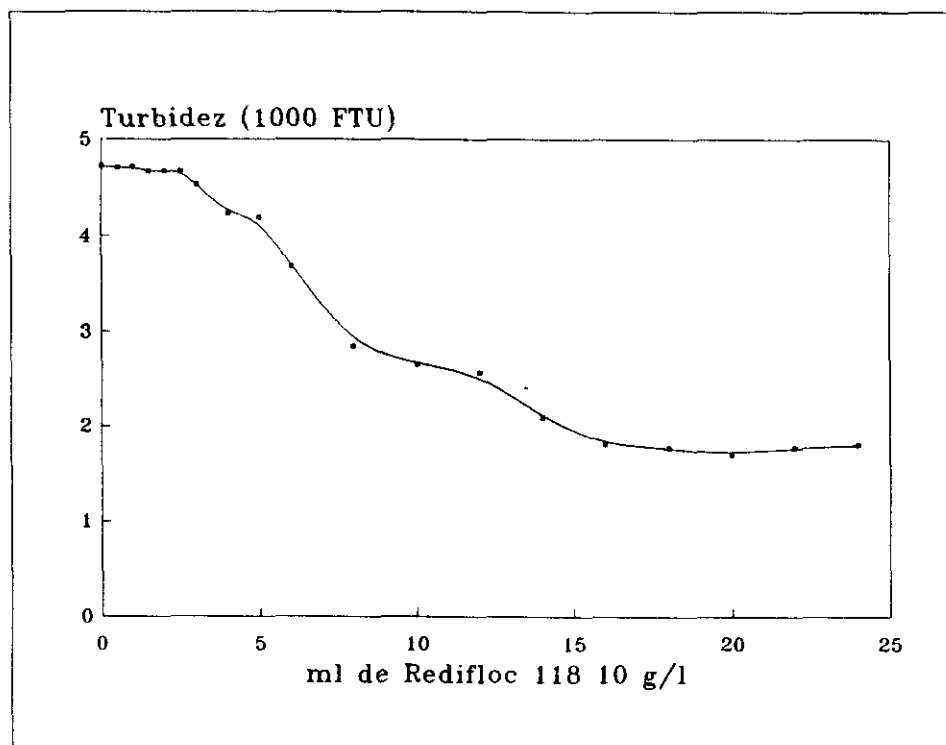


Figura 5.2.21.- Turbidez frente a la dosis de Redifloc para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En la selección de la dosis de polielectrolito que es necesario añadir para la floculación de la pasta en el DDJ, también se consideran los resultados del PSA obtenidos para el caso de no adición de polímero en el DDJ, así como las dosis de polímero más usuales en las máquinas de papel. De este modo la optimización de polímero no se lleva a cabo exclusivamente desde el punto de vista de la retención, sino que también se consideran los fenómenos de drenaje y formación.

El estudio experimental se lleva a cabo para una pasta de mezcla de 70% de eucalipto y 30% de pino, de consistencia 1%. Las pastas se prepararon en presencia de 0, 0.5, 1, 3, 5 y 9 g/l de cloruro sódico. En todos los casos la pasta se fracciona en el DDJ y en la centrífuga y las distintas fracciones se analizan con el PSA.

Las figuras 5.2.22 a 5.2.25 muestran los resultados obtenidos para las fracciones DC, FC y FC+DC de la pasta, con un 15% de carbonato cálcico, en el caso de añadir Redifloc, Bubond, polietilenimina y poliacrilamida respectivamente.

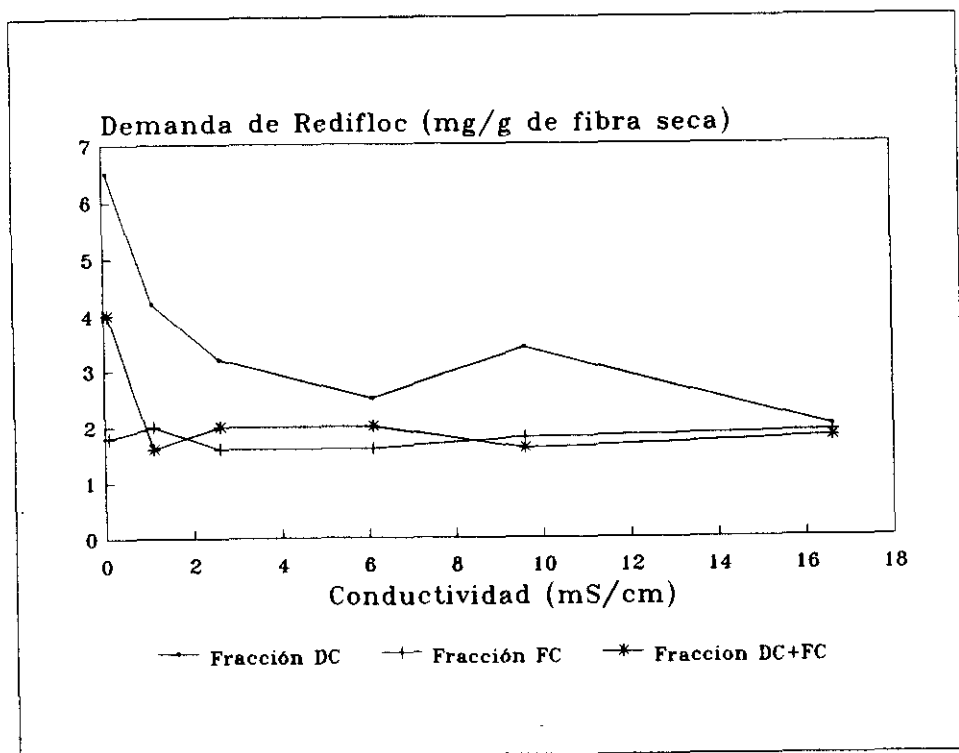


Figura 5.2.22.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de Redifloc.

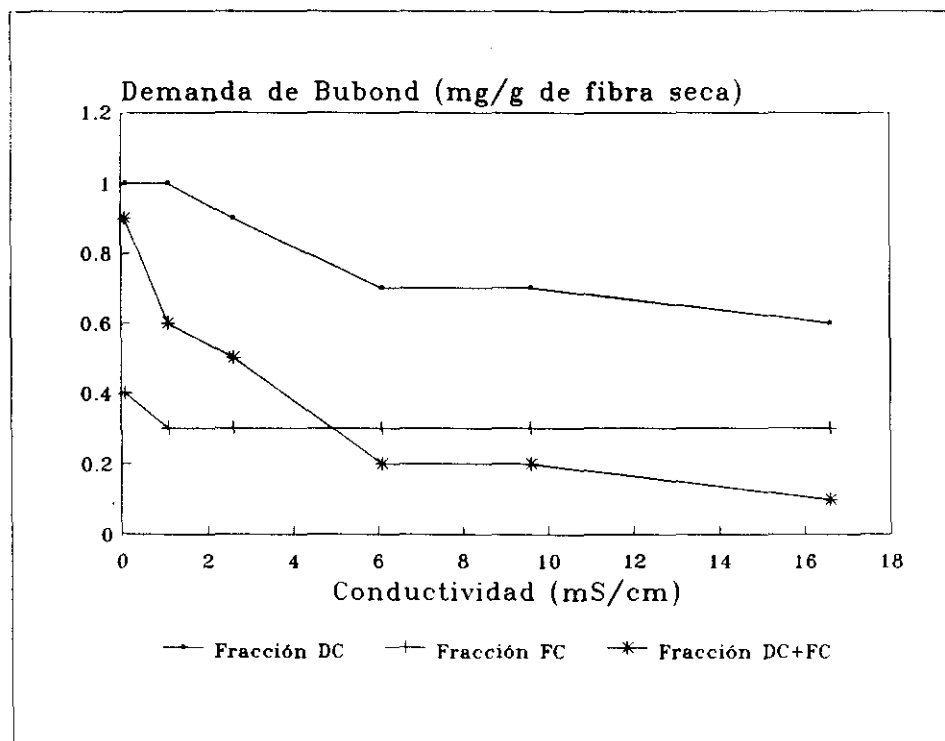


Figura 5.2.23.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de Bubond.

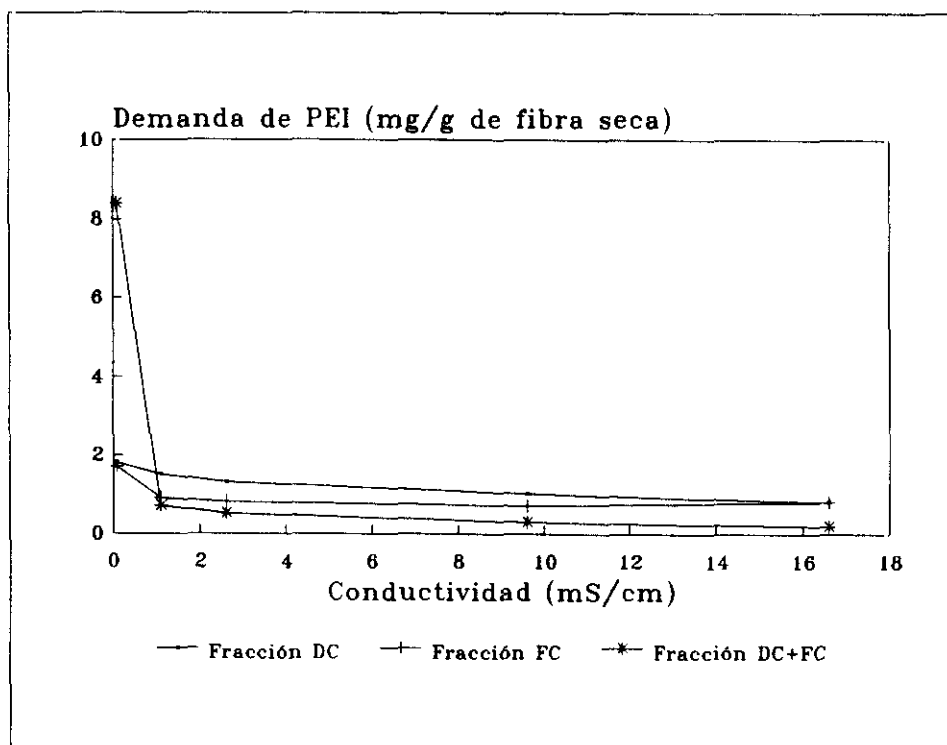


Figura 5.2.24.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polietilenimina.

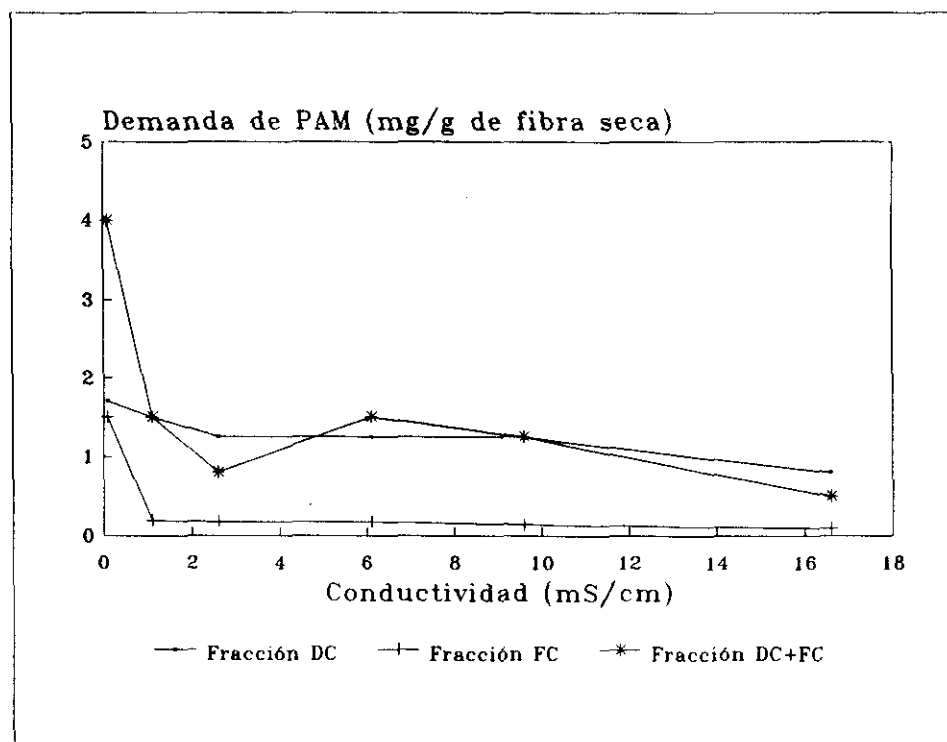


Figura 5.2.25.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de poliacrilamida.

De acuerdo con la figura 5.2.22, se observa que el mayor consumo de Redifloc es debido a la fracción DC, disminuyendo el consumo al aumentar la concentración de sales en la disolución. Para conductividades entre 3 y 10 mS/cm el consumo de Redifloc se mantiene prácticamente constante en 6,2 mg de Redifloc/g de fibra seca, mientras que si la conductividad continúa aumentando se observa una nueva disminución en el consumo hasta 5 mg de Redifloc/g de fibra seca.

El comportamiento de la fracción FC+DC es semejante al de la fracción DC alcanzándose el mínimo en el consumo de Redifloc para una conductividad de 10 mS/cm. Por último el comportamiento de la fracción FC es diferente al de los dos casos anteriores. El máximo consumo de Redifloc, de 3 mg/g de fibra seca, corresponde a la pasta en agua destilada, disminuyendo hasta un 1,5 mg/g de fibra seca para una conductividad de 1 mS/cm. Si la conductividad continúa aumentando se observa un leve aumento en el consumo de polímero.

El comportamiento de la fracción FC es similar para todos los polímeros considerados mientras que el comportamiento de la fracción DC y FC+DC es diferente según el polímero estudiado.

En el caso del Bubond la demanda de la fracción DC disminuye considerablemente incluso para bajas concentraciones de sal y la fracción FC+DC alcanza un mínimo en el consumo para una conductividad de 6 mS/cm, comportándose de forma muy similar a la fracción FC.

Para el caso de la PEI y PAM el consumo que presenta la fracción DC es menor que el que presenta la fracción FC+DC y el consumo también disminuye al aumentar la conductividad de las muestras.

Un estudio conjunto de los datos de turbidez frente a dosis de polímero, de los datos del PSA y de los datos bibliográficos del consumo de polielectrolito en planta, pone de manifiesto la dificultad de la selección de una dosis óptima de polímero, ya que depende de los criterios de optimación establecidos como objetivo en cada estudio en particular. Por tanto en los siguientes experimentos se especificará la dosis de polímero utilizada para cada caso.

5.2.6.- INFLUENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD EN EL CONSUMO DE POLIELECTROLITOS

En primer lugar se lleva a cabo el estudio de la influencia de la conductividad sobre el consumo de polímero por el carbonato cálcico en dispersión. Para lo cuál, se prepararan muestras con un contenido de 2,5 g/l de carbonato cálcico, a partir de la dispersión de carbonato al 75%. Dichas muestras se prepararan con agua destilada y, en ellas se estudia la influencia del aumento de la conductividad, añadiendo distintas concentraciones de cloruro sódico. Las muestras se fraccionan por medio del DDJ y de la centrífuga. A continuación, se analiza la demanda de Redifloc de las fracciones obtenidas usando el PSA. En las figuras 5.2.26, 5.2.27 y 5.2.28 se representa la evolución del tamaño medio de las partículas, frente a la dosis de Redifloc, para las fracciones DC, FC y FC+DC. A partir de las cuales se obtienen las correspondientes demandas de polímero, que se resumen en la tabla 5.2.8.

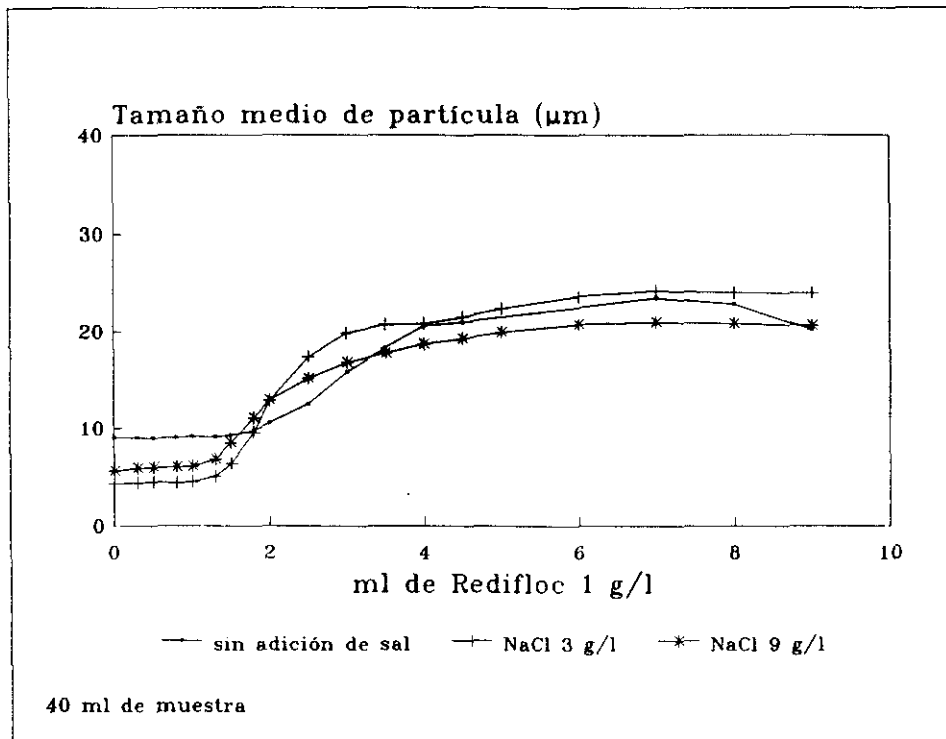


Figura 5.2.26.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción DC de la carga.

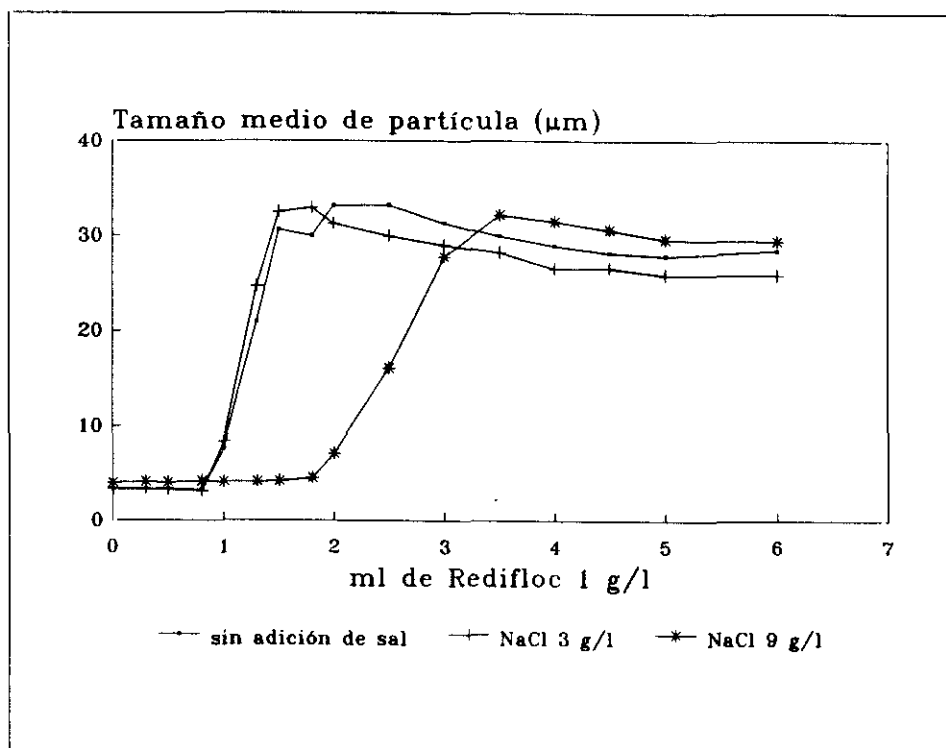


Figura 5.2.27.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción FC de la carga.

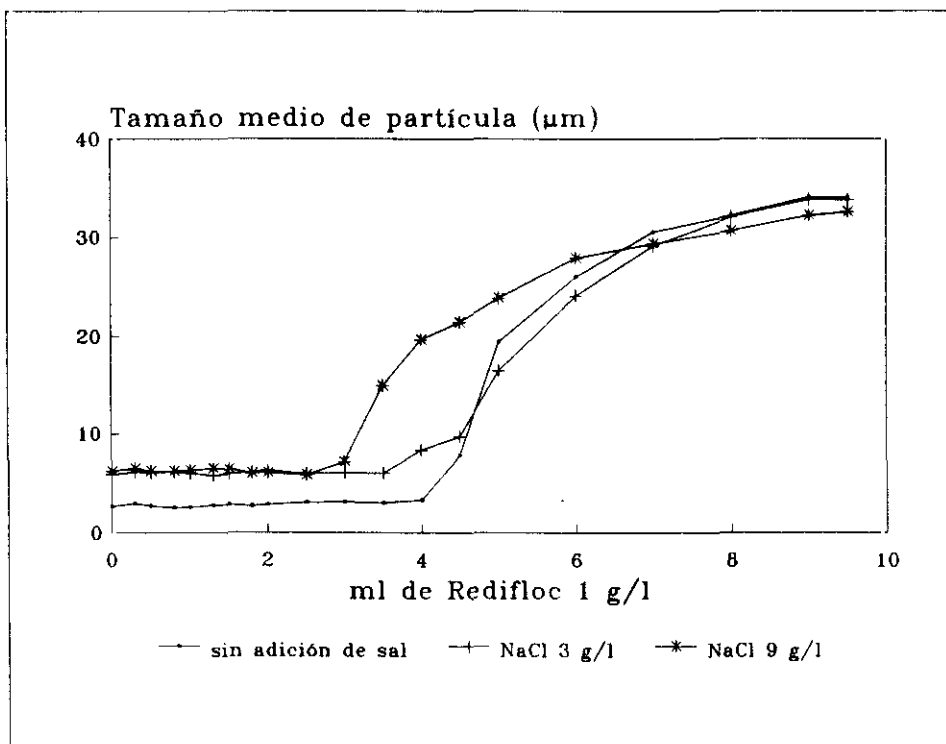


Figura 5.2.28.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción FC+DC de la carga.

Tabla 5.2.8.- Influencia de la salinidad sobre el consumo de polímero del carbonato cálcico en suspensión.

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	mg de Redifloc/g de carga		
	Fracción DC	Fracción FC	Fracción FC+DC
84	11.0	2.0	9.0
6000	8.8	1.0	8.0
16500	6.2	3.5	9.0

Los resultados muestran que la demanda de polímero de la fracción DC disminuye progresivamente al aumentar la concentración de sal en disolución, esto se justifica por la disminución del espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas de carga, con la concentración salina. De tal forma que disminuye el potencial zeta de la suspensión, y, por tanto, la dosis de polímero necesaria para que se produzca la floculación de las muestras.

El estudio de la fracción FC muestra un descenso en el consumo de polímero con el aumento inicial de la salinidad, pero si la concentración de sal sigue aumentando el consumo de polímero se incrementa, incluso por encima de la demanda inicial. Este fenómeno se atribuye a la transferencia de materia coloidal desde la fracción DC a la fracción FC, para conductividades muy altas. La elevada concentración de sal permite la coagulación de la materia coloidal presente en la fracción DC, que queda retenida con la fracción FC. Cuando esta fracción se vuelve a dispersar al añadir el agua destilada, después de separar la fracción DC, la salinidad de la muestra disminuye considerablemente y la materia coloidal floculada se redispersa de nuevo, por lo que se observa un considerable incremento en el consumo de polímero para concentraciones de sal de 9 g/l.

La fracción conjunta de FC+DC sufre inicialmente una disminución en la demanda de polímero para 3 g/l de cloruro sódico, debido al efecto de la sal sobre la doble capa eléctrica, sin embargo para 9 g/l de cloruro sódico el consumo se incrementa nuevamente alcanzando el valor inicial.

Los estudios de la influencia de la sal sobre el efecto de los aditivos se lleva a cabo para distintos tipos de pasta. Las pastas

consideradas son pasta de eucalipto y mezcla de pasta 70% de eucalipto y 30% de pino, en ambos casos con adición de carbonato cálcico en dispersión, como carga.

Para el caso de la pasta de eucalipto, se estudia una suspensión del 1% de consistencia, con un refino de 36 grados Shopper Riegler, con una concentración de carga del 25% sobre fibra seca y distintas concentraciones de sal. Una vez que se fracciona la pasta se analizan las diferentes muestras con el PSA utilizando polietilenimida como floculante. La tabla 5.2.9 recoge un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 5.2.9.- Influencia de la salinidad en el consumo de PEI de una pasta de eucalipto de consistencia 1% y 25% de CaCO_3 sobre fibra seca.

[Sal]	mg PEI/g de carga		
	DC	FC	FC+DC
0 g/l NaCl	4,8	4,0	10
0,5 g/l NaCl	3,8	3,2	4,5
1,0 g/l NaCl	3,5	3,2	4,0
5,0 g/l NaCl	2,5	3,2	1,8
9,0 g/l NaCl	2,2	3,5	1,7
1,0 g/l CaCl_2	0	4,0	1,5
9,0 g/l CaCl_2	0	3,0	0,5

Los resultados experimentales muestran que el aumento de la concentración de sal afecta considerablemente al consumo de polímero por la fracción DC y FC+DC, apreciándose un descenso en dicho consumo a medida que aumenta la conductividad del medio. Esto se debe a la coagulación de la materia coloidal presente en la suspensión, que en presencia de cloruro cálcico tiene lugar incluso para bajas concentraciones de sal debido a la mayor valencia del catión.

La fracción de finos y cargas se ve sin embargo menos afectada debido a que en el fraccionamiento, las sales disueltas pasan a la fracción DC. La mayor diferencia se observa a altas concentraciones de cloruro sódico debido a que la materia coloidal transferida de la fracción DC se redispersa consumiendo parte del polielectrolito añadido antes de que las cargas puedan flocular.

De este modo el consumo de polietilenimina se reduce en un 80% al pasar de una pasta de conductividad aproximadamente de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una conductividad de 16000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los resultados del estudio de la turbidez para las distintas fracciones de la pasta obtenidas a una concentración de cloruro sódico de 0, 1 y 9 g/l se recogen en la tabla 5.2.10.

Tabla 5.2.10.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez de las distintas fracciones de la pasta de 1% de eucalipto y 25% CaCO_3 .

NaCl (g/l)	Turbidez (FTU)		
	DC	FC	FC+DC
--	960	3900	5060
1,0	770	3765	4756
9,0	185	4060	4600

Se observa que un aumento de la conductividad disminuye considerablemente la turbidez de la fracción DC y ligeramente la turbidez de la fracción FC+DC. Cuya justificación es que el aumento de la concentración de sal permite la coagulación de la materia coloidal presente en las muestras. Estos datos también ponen de manifiesto que a elevadas conductividades parte del material coloidal flocula y se transfiere de la fracción DC a la fracción FC. Asimismo se produce un incremento en la concentración total de sólidos en la fracción FC desde 2,12 g/l en ausencia de sales hasta 2,47 g/l para 9 g/l de cloruro sódico.

El estudio de la mezcla de pasta eucalipto/pino se lleva a cabo en presencia de carbonato cálcico en dispersión. El procedimiento experimental seguido es semejante al de los casos anteriores. Las

fibras, previamente mezcladas y refinadas se desintegran en un litro de agua en presencia de la carga (15 ó 25% de CaCO_3 sobre base seca) y de la correspondiente cantidad de cloruro sódico 0, 0.5, 1, 3, 5, ó 9 g/l, con el fin de cubrir un amplio intervalo de conductividades.

La pasta desintegrada se homogeneiza en el DDJ y en primer lugar se fracciona directamente para determinar las características iniciales de las diferentes fracciones, sin adición de polímero, mientras que en segundo lugar, se le añade la correspondiente dosis del floculante, para posteriormente fraccionalizarla y analizar cada fracción. Una vez transcurrido el tiempo de floculación se recoge el filtrado, que corresponde a la fracción FC+DC. Una parte de este filtrado se fracciona en una centrífuga a 3000 rpm durante 5 minutos para obtener las fracciones de FC y DC. Una vez obtenidas las tres fracciones de interés, se determina en cada una de ellas, la turbidez, los sólidos totales y la demanda del correspondiente polímero en el PSA.

En primer lugar se analizan las fracciones de la pasta de eucalipto/pino con un 25% de carbonato cálcico obtenidas para distintas concentraciones de sal. Los resultados del PSA del tamaño medio de partícula frente a la dosis de polietilenimina, para las distintas fracciones de la pasta, en el caso de no dosificación previa de ningún polímero, se recogen en la figura 5.2.29.

Se observa que el aumento de la concentración de sal produce una importante reducción en el consumo de polietilenimina tanto en la fracción FC+DC, aproximadamente de un 80%, como en la fracción DC, con un 50%, cuando las pastas están dispersas en un medio salino de 9 g/l de sal con respecto a la dispersión. El comportamiento de la fracción FC+DC a concentraciones intermedias de sal (0.5 y 1 g/l) es similar, así mismo son similares entre sí, respecto al consumo de polímero, las suspensiones obtenidas en un medio salino de 5 y 9 g/l.

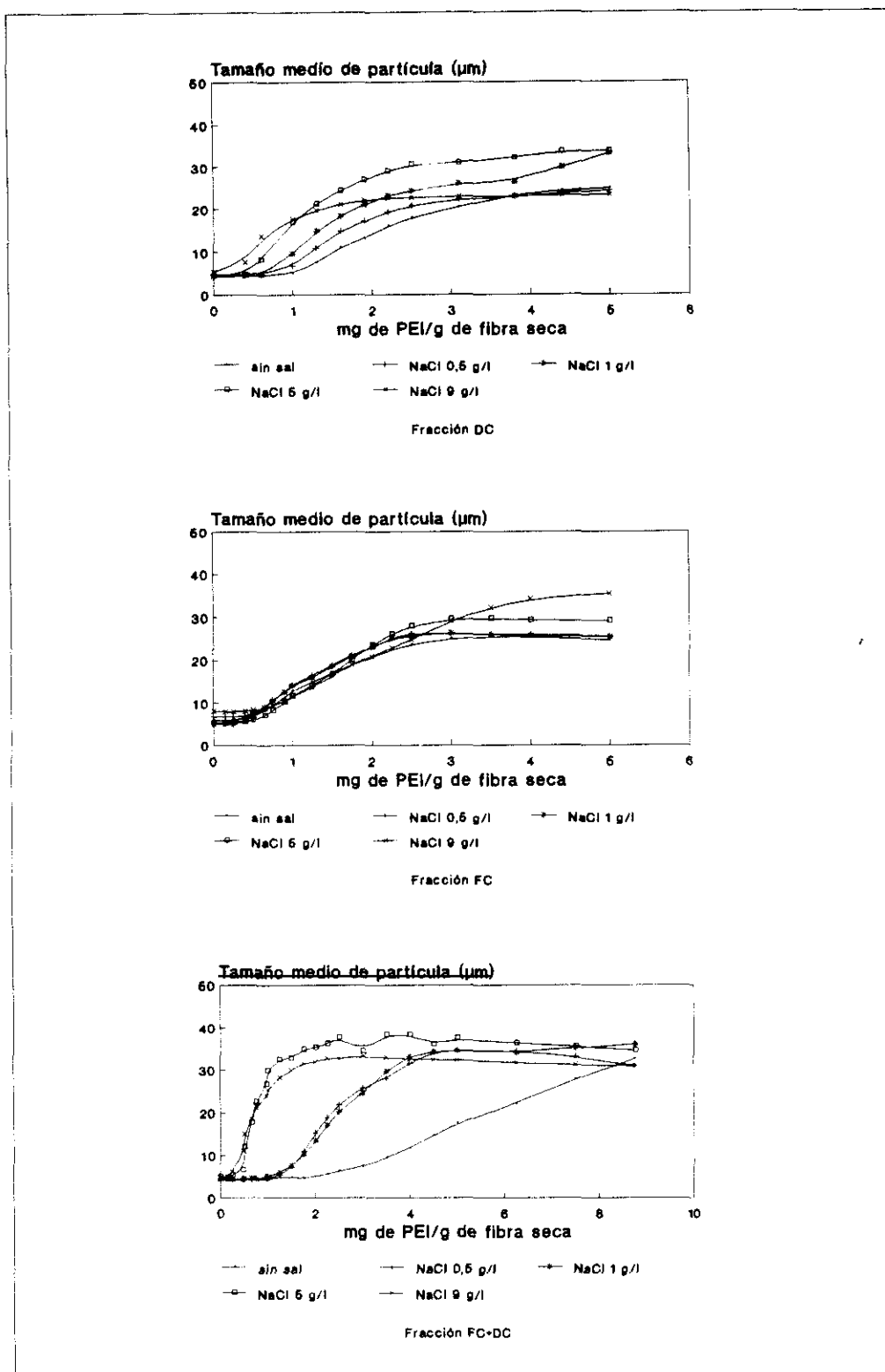


Figura 5.2.29.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.

El efecto sobre la fracción FC es menor. Se aprecia una reducción del consumo de un 30% en presencia de bajas y medias concentraciones de sal, y de un aumento del 15% con respecto al valor inicial, para una concentración de cloruro sódico de 9 g/l, debido también en este caso, a la redispersión de la materia coloidal que se transfiere de la fracción DC a la FC.

Con el fin de estudiar la influencia de las sales sobre la interacción de la polietilenimina con las diferentes fracciones de la pasta se lleva a cabo la adición de 0.2% de polietilenimina, sobre fibra seca, en el DDJ. Posteriormente, se fracciona la pasta y se analizan las distintas fracciones obtenidas de acuerdo con el procedimiento experimental previamente establecido. Los resultados del análisis en el PSA de las distintas fracciones de pasta para varias concentraciones de sal se recogen en la figura 5.2.30.

Los resultados experimentales muestran las mismas tendencias que en el caso anterior. Para una concentración de sal de 9 g/l se obtiene una reducción del consumo de PEI del 44% para la fracción DC, del 53% para la fracción FC y del 96% para la fracción FC+DC. Ahora bien si se comparan estos resultados con los anteriores considerando la adición de 1.5 mg de PEI en el DDJ por gramo de fibra, se observa que solamente se obtiene una disminución del consumo de PEI en presencia de bajas concentraciones de sal. Es decir, la presencia de sal reduce el consumo de PEI de forma general pero solamente para conductividades de 1000 y 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se observa una interacción entre el polímero y la sal disminuyendo apreciablemente el consumo de PEI necesario para flocular las distintas fracciones.

La figura 5.2.31 resume los resultados obtenidos de la demanda de PEI por las distintas fracciones en función de la conductividad del medio con y sin adición de PEI en el DDJ.

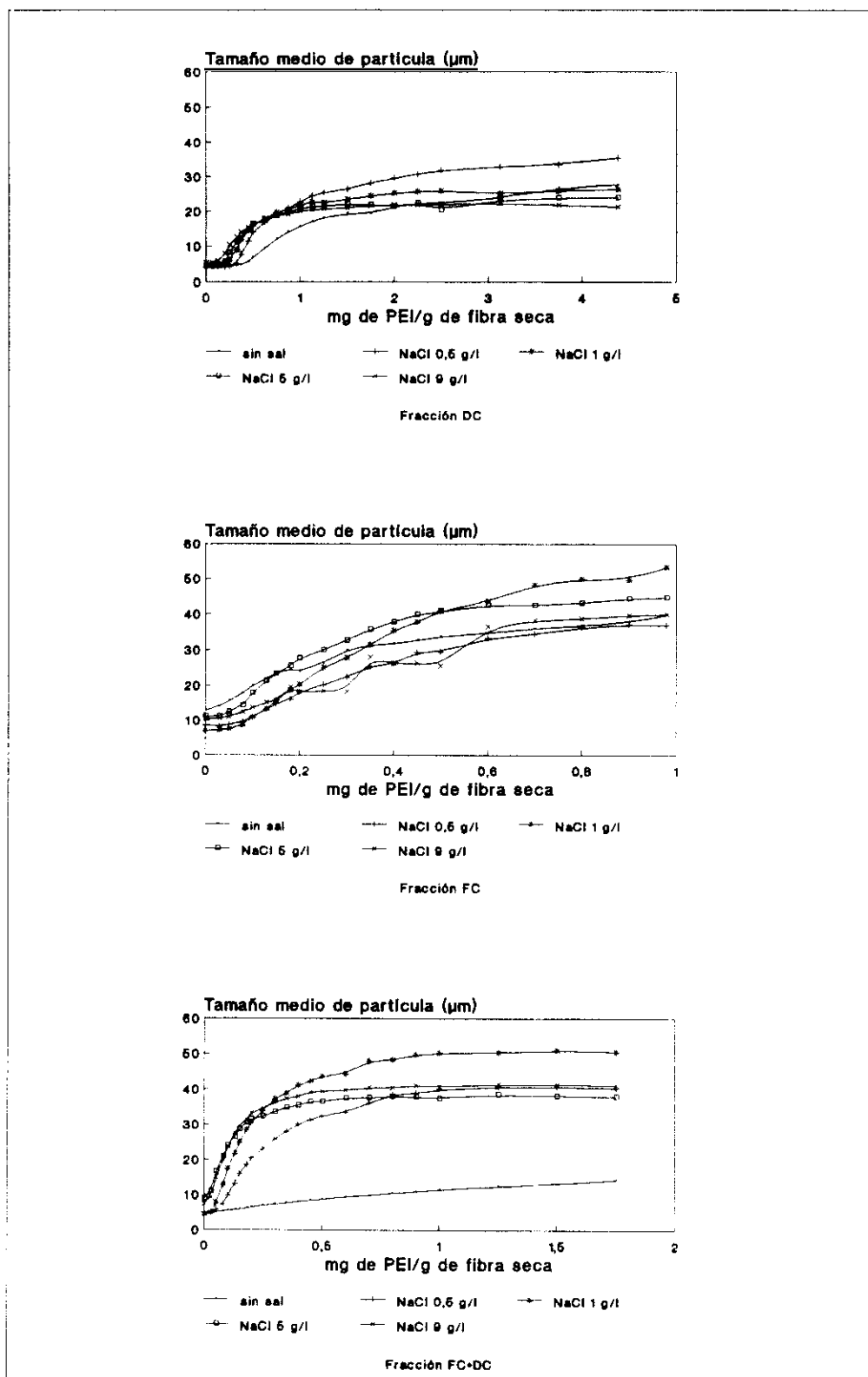


Figura 5.2.30.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga con un 0.15% PEI en el DDJ.

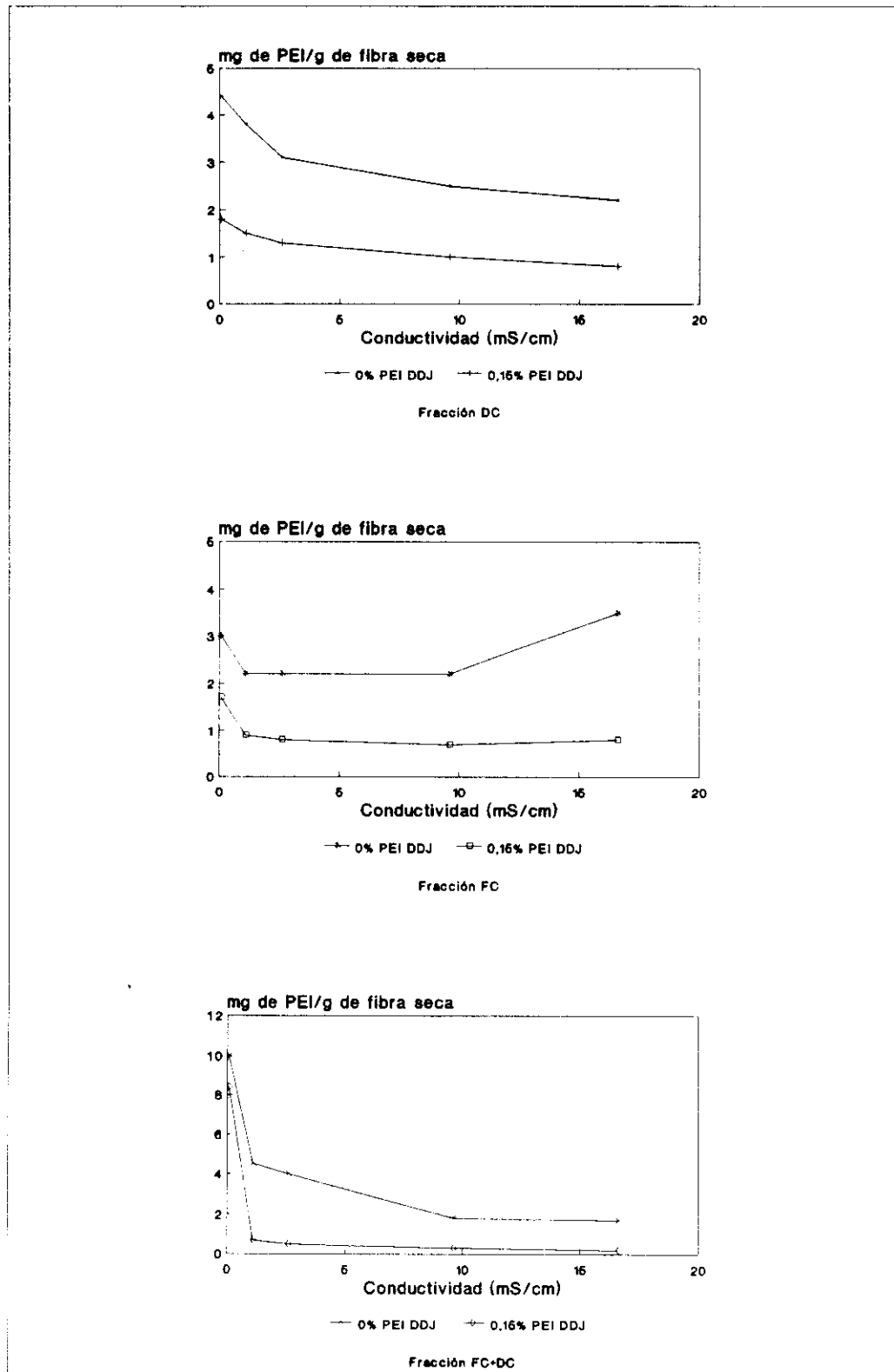


Figura 5.2.31.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga.

El estudio de la influencia de las sales sobre el efecto del Bubond se realiza siguiendo la misma secuencia de experimentos que en el caso de la PEI para una pasta con una concentración de carga del 25% y del 15%.

Como se ha descrito anteriormente, la suspensión de pasta a distintas concentraciones de sal se homogeneiza en el DDJ, con o sin adición de floculante y se fracciona en las fracciones FC+DC, FC y DC. Como en los casos anteriores, se determina la influencia de la salinidad sobre el efecto del polímero en las distintas fracciones, a través de la demanda de polímero necesaria para la floculación de cada fracción, la cuál se obtiene a partir de los datos del PSA.

Los resultados obtenidos en el PSA para el caso del análisis de una pasta con una concentración de carga del 25%, sin adición previa de Bubond en el DDJ, se representan en la figura 5.2.32.

El aumento de la concentración de sal afecta principalmente a las fracciones DC y FC+DC. Para concentraciones de 9 g/l de cloruro sódico se consigue una reducción de la demanda de polímero del 70% para la fracción DC y del 83% para la fracción FC+DC. La mayor diferencia se obtiene con el primer incremento de la salinidad, alcanzándose una reducción del 50% con sólo 0.5 g/l de sal. El comportamiento de la fracción FC es similar al del comportamiento de dicha fracción en presencia de PEI.

Los datos del PSA para el caso de adición de 0.2% de Bubond en el DDJ se recogen en la figura 5.2.33. Los resultados obtenidos a partir de los datos del PSA se recogen en la figura 5.2.34. Se pone de manifiesto, nuevamente, que el aumento de la sal produce una disminución de la demanda de polímero. Asimismo se puede deducir que sólo una pequeña fracción del Bubond incorporado en el DDJ interacciona con la fracción FC+DC, es decir, la mayor parte del Bubond permanece con las fibras y no pasa al filtrado. De no ser así, la demanda de la fracción FC+DC una vez añadido el Bubond en el DDJ sería prácticamente nula en la mayoría de las muestras. Los resultados del PSA para las muestras con una concentración de carga en la pasta del 15% sin adición de Bubond en el DDJ se recogen en la figura 5.2.35, y para el caso de adición de 0.1% de Bubond en el DDJ en la figura 5.2.36.

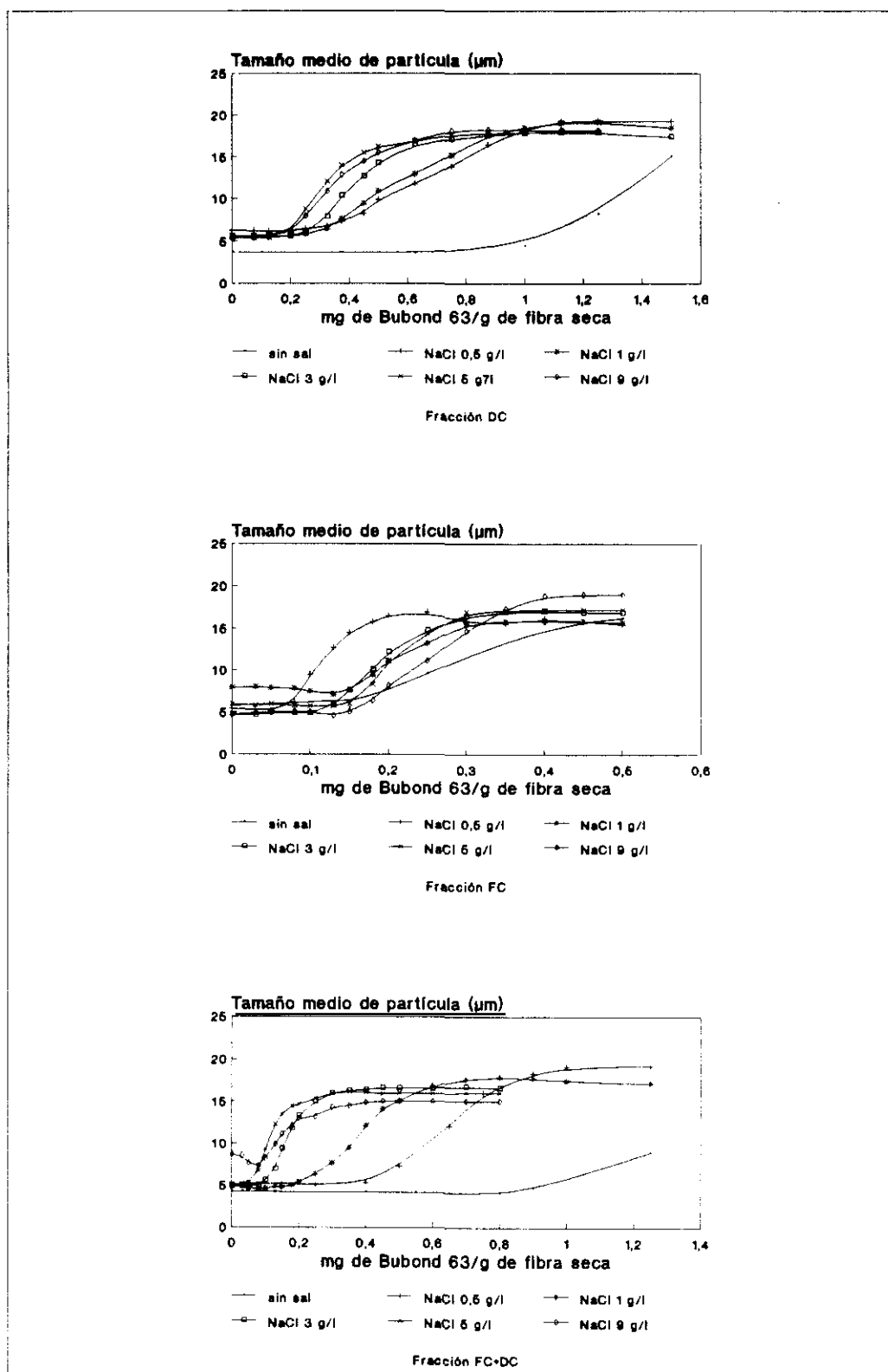


Figura 5.2.32.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.

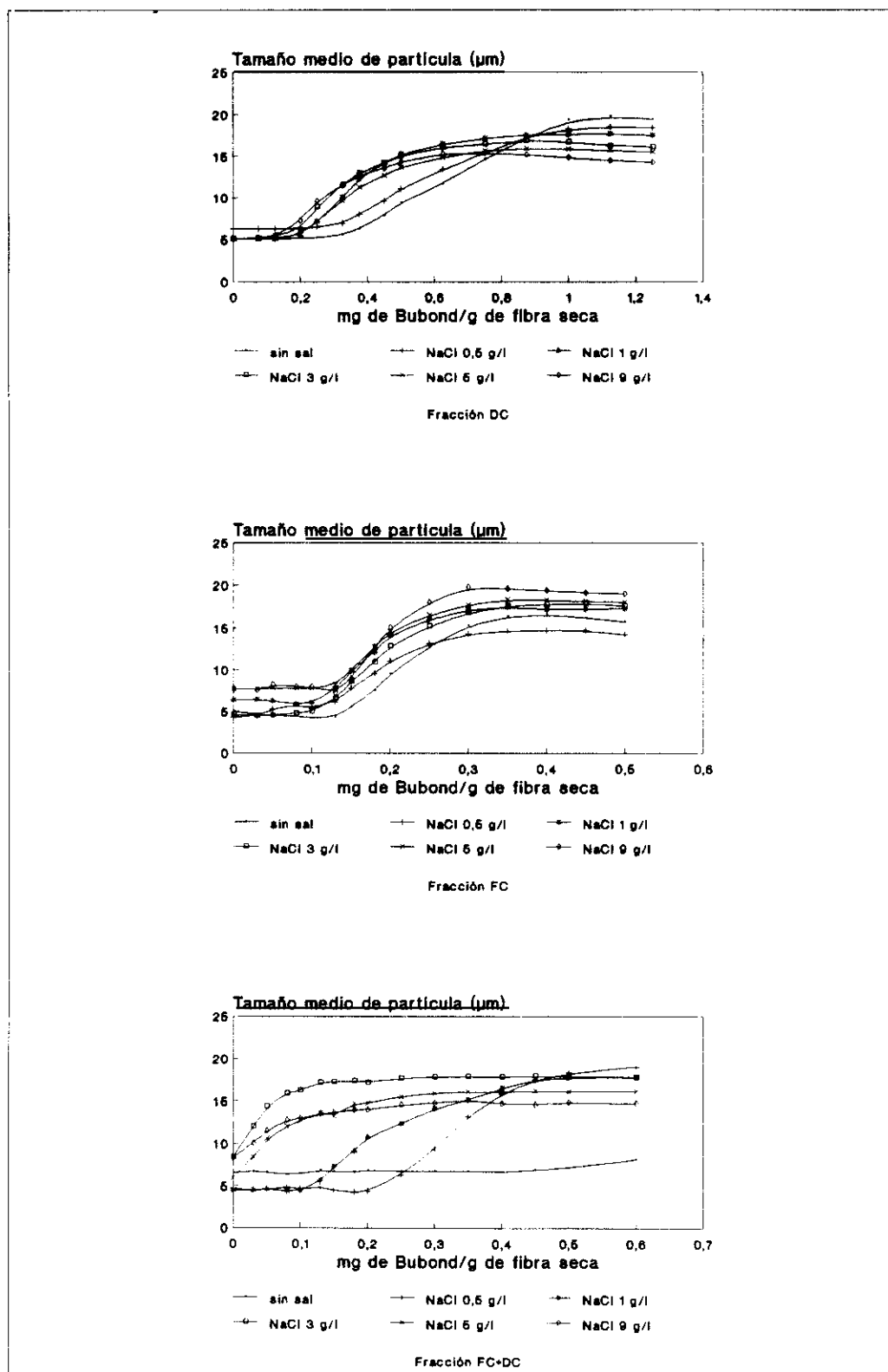


Figura 5.2.33.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga y 0.2% de Bubond en el DDJ.

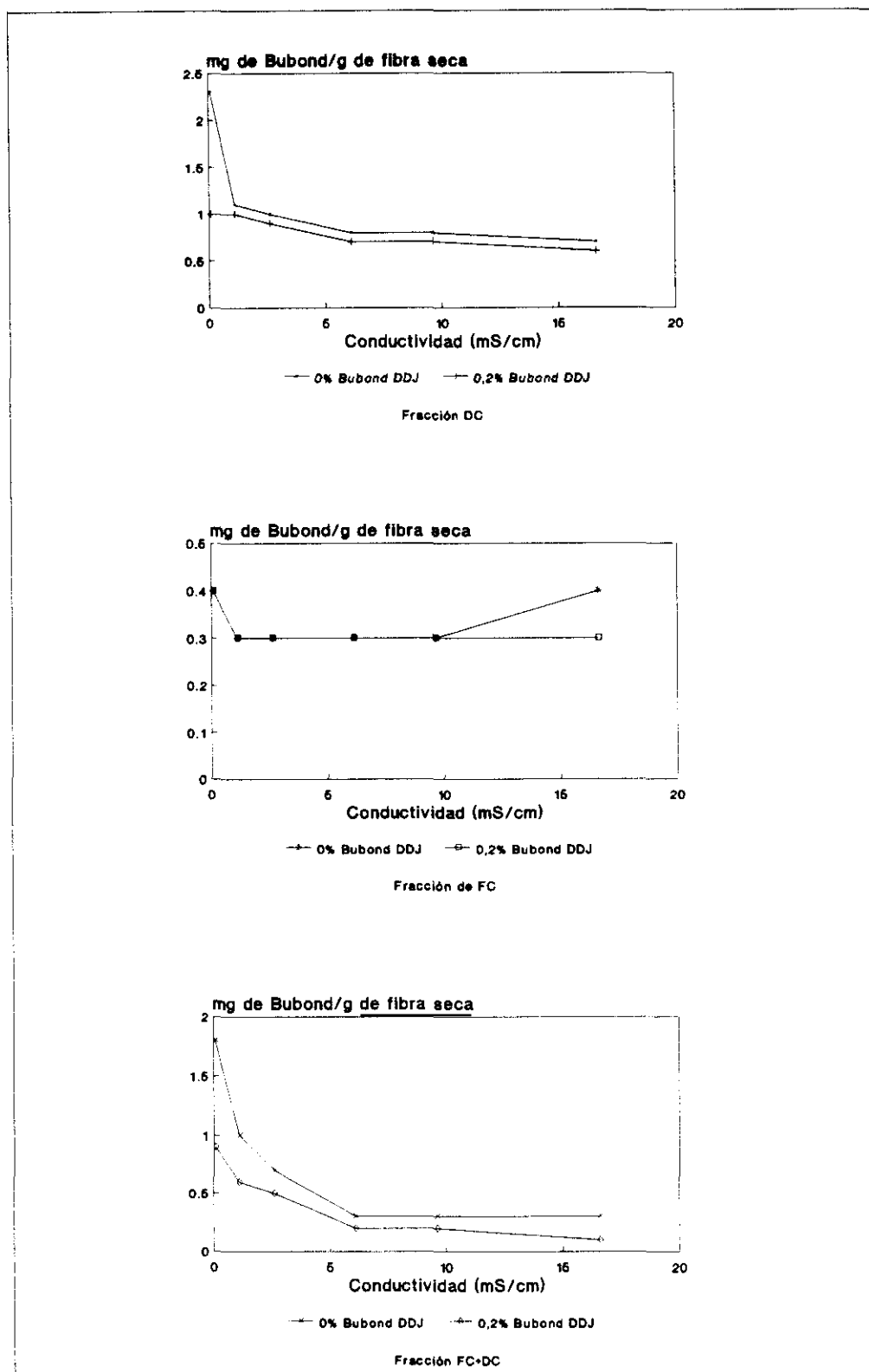


Figura 5.2.34.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga.

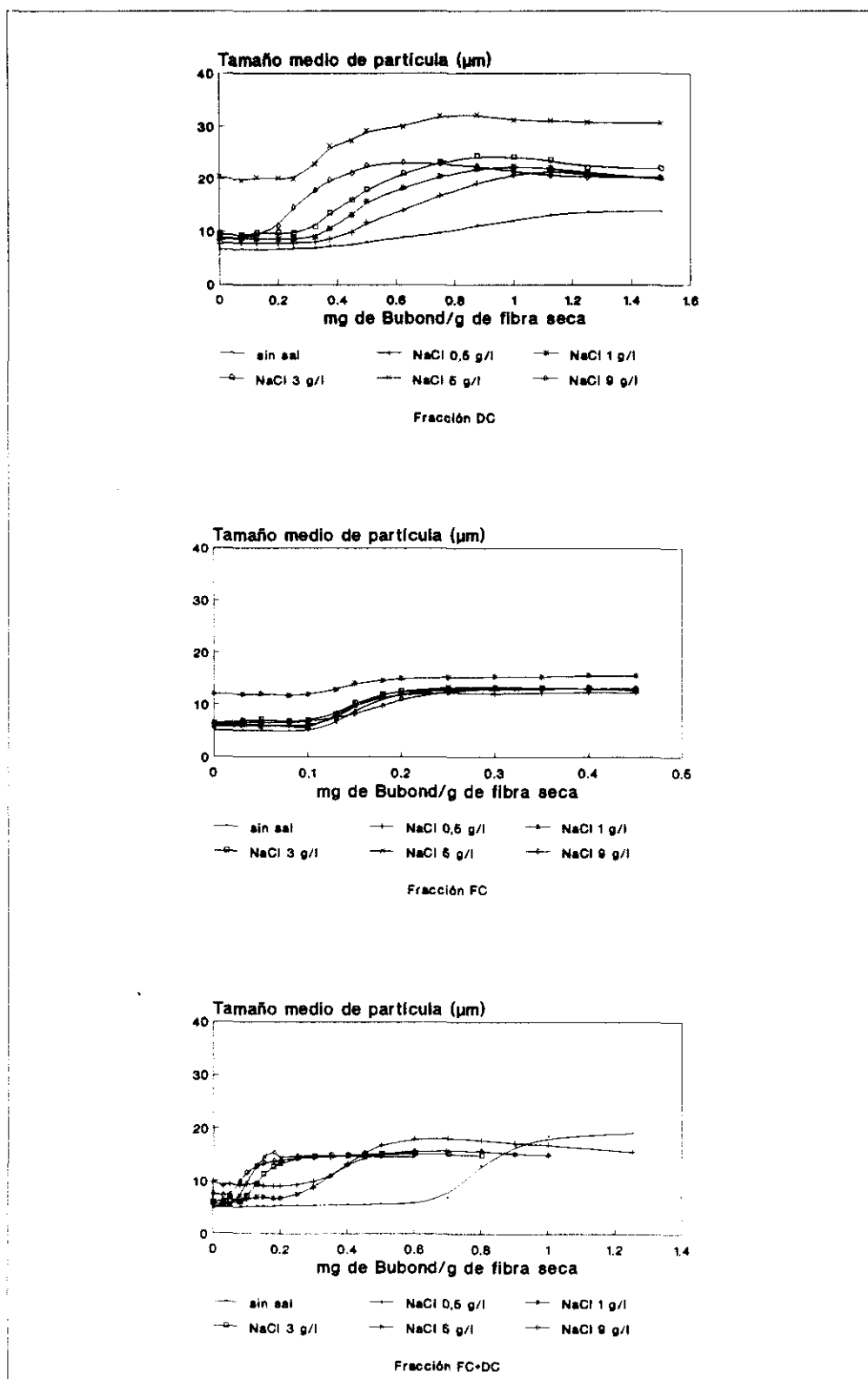


Figura 5.2.35.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.

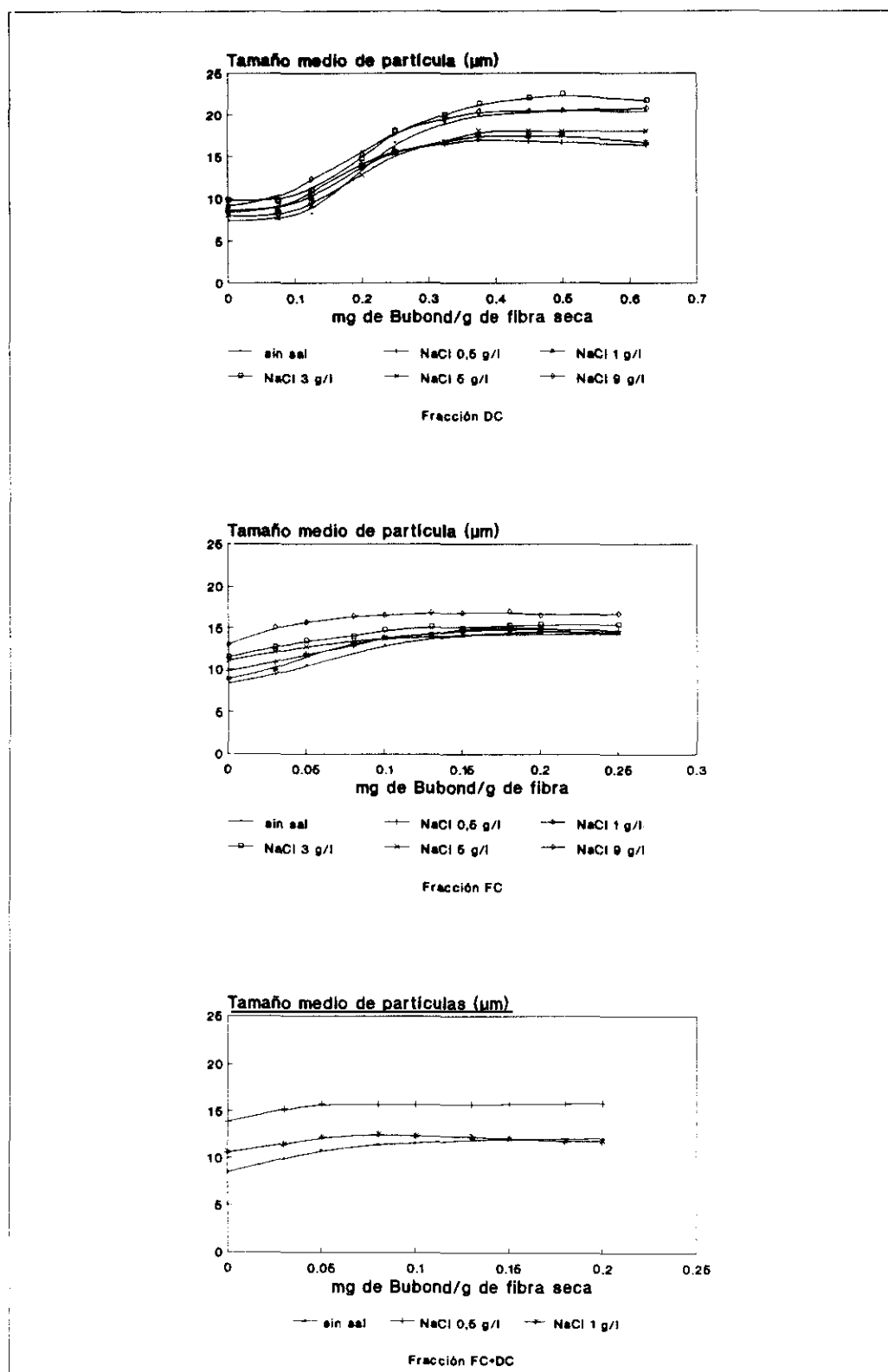


Figura 5.2.36.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga y 0.1% de Bubond en el DDJ.

El estudio de los resultados sin adición previa de polielectrolito, muestra una disminución en la demanda de polímero para las fracciones DC y FC+DC, consiguiéndose reducciones similares al caso anterior. Sin embargo el comportamiento de las muestras tras la adición de 1 mg/g de fibra, de Bubond, en el DDJ es diferente. En este caso se reduce considerablemente la dosis de polímero necesaria para la floculación observándose sobredosis para concentraciones de sal por encima de 1 g/l de cloruro sódico.

Los resultados obtenidos del análisis de los datos del PSA se representan en la figura 5.2.37 para una concentración de carga del 15%.

El análisis de la influencia de las sales sobre el efecto de la poliacrilamida se lleva a cabo de forma similar a los casos anteriores, para una pasta de mezcla eucalipto/pino, con dos concentraciones de carga 25 y 15%.

Los resultados de los análisis del PSA de las distintas fracciones de la pasta con un 25% de carbonato cálcico se muestran en las figuras 5.2.38 y 5.2.39, para el caso de no adición previa de PAM y de una adición de 0.1% de PAM en el DDJ, respectivamente. Los consumos de PAM obtenidos a partir del PSA se resumen en la figura 5.2.40.

Los datos nuevamente muestran una disminución del consumo de polímero al aumentar la concentración de sal para el caso de la fracción DC y FC+DC, mientras que, para el caso de la fracción FC se observa un mínimo en el consumo de PAM, para una conductividad de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Si la conductividad continúa aumentando el consumo aumenta incluso por encima del consumo inicial en agua destilada.

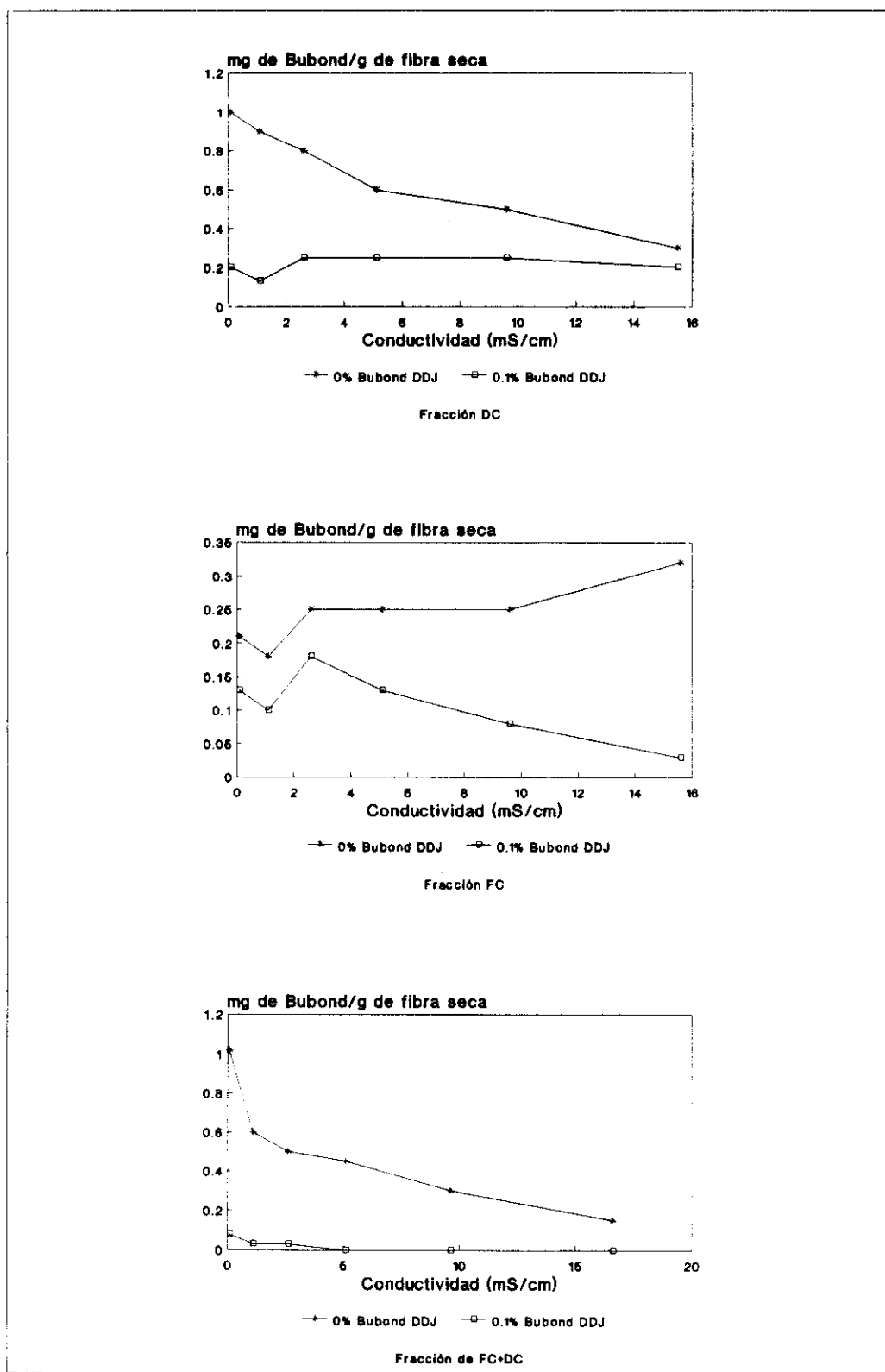


Figura 5.2.37.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga.

También se observa una gran interacción de la PAM con la fracción FC, disminuyendo considerablemente el consumo de polímero en el PSA después de la adición de 1 mg/g de fibra en el DDJ. Dicha interacción hace que también disminuya el consumo de PAM de la fracción FC+DC.

Estos efectos no son tan claros cuando se trabaja con una concentración de carga del 15%. Los análisis del PSA para las distintas fracciones se recogen en las figuras 5.2.41 y 5.2.42, para el caso de no adición previa de polímero y de una adición de 0.4% de PAM en el DDJ. La demanda de polímero, en función de la conductividad obtenida a partir de los experimentos de la evolución del tamaño medio de partícula con la dosis de poliacrilamida, se muestran en la figura 5.2.43.

Por último, se estudia el comportamiento de las suspensiones de pasta de papel frente al policloruro de aluminio bajo diferentes concentraciones de sal. Los ensayos se realizan, para una mezcla de pasta, de 70% pasta de eucalipto y 30% de pasta de pino, con una concentración de carga del 25% y del 15%. Los resultados de la evolución del tamaño medio de partícula determinados por el PSA, para suspensiones del 1% de consistencia y una concentración de carga del 25%, sobre fibra seca, se recogen en la figura 5.2.44 para el caso de no adición previa de polímero en el DDJ y en la figura 5.2.45 para una adición del 0.25% de Redifloc en el DDJ sobre fibra seca. La demanda de policloruro de aluminio en función de la conductividad, obtenida de la experimentación anterior, se recoge en la figura 5.2.46.

La diferencia fundamental respecto a los polielectrolitos empleados anteriormente estriba, en el carácter inorgánico del policloruro de aluminio.

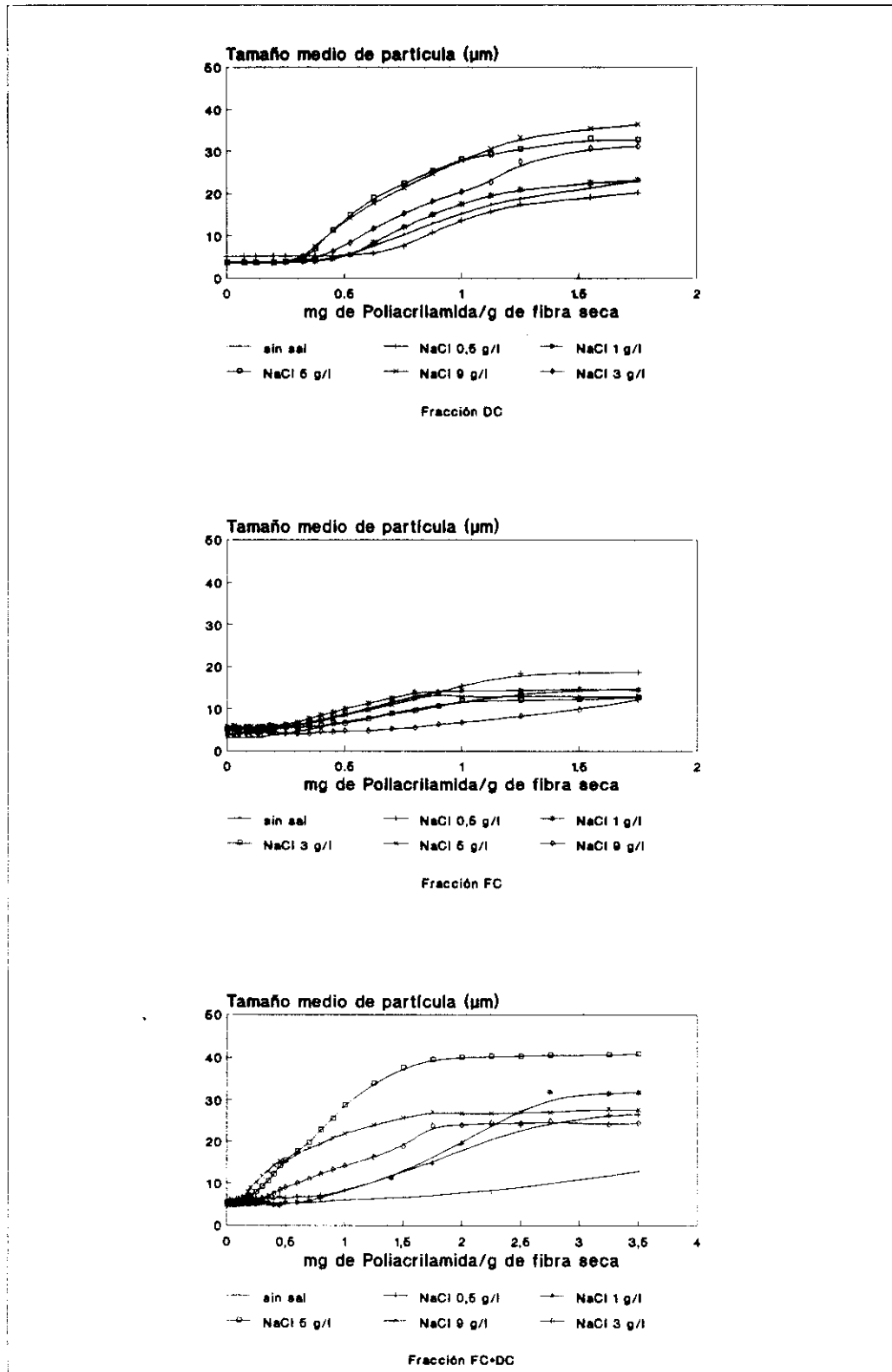


Figura 5.2.38.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla, con un 25% de carga, sin adición de polímero en el DDJ.

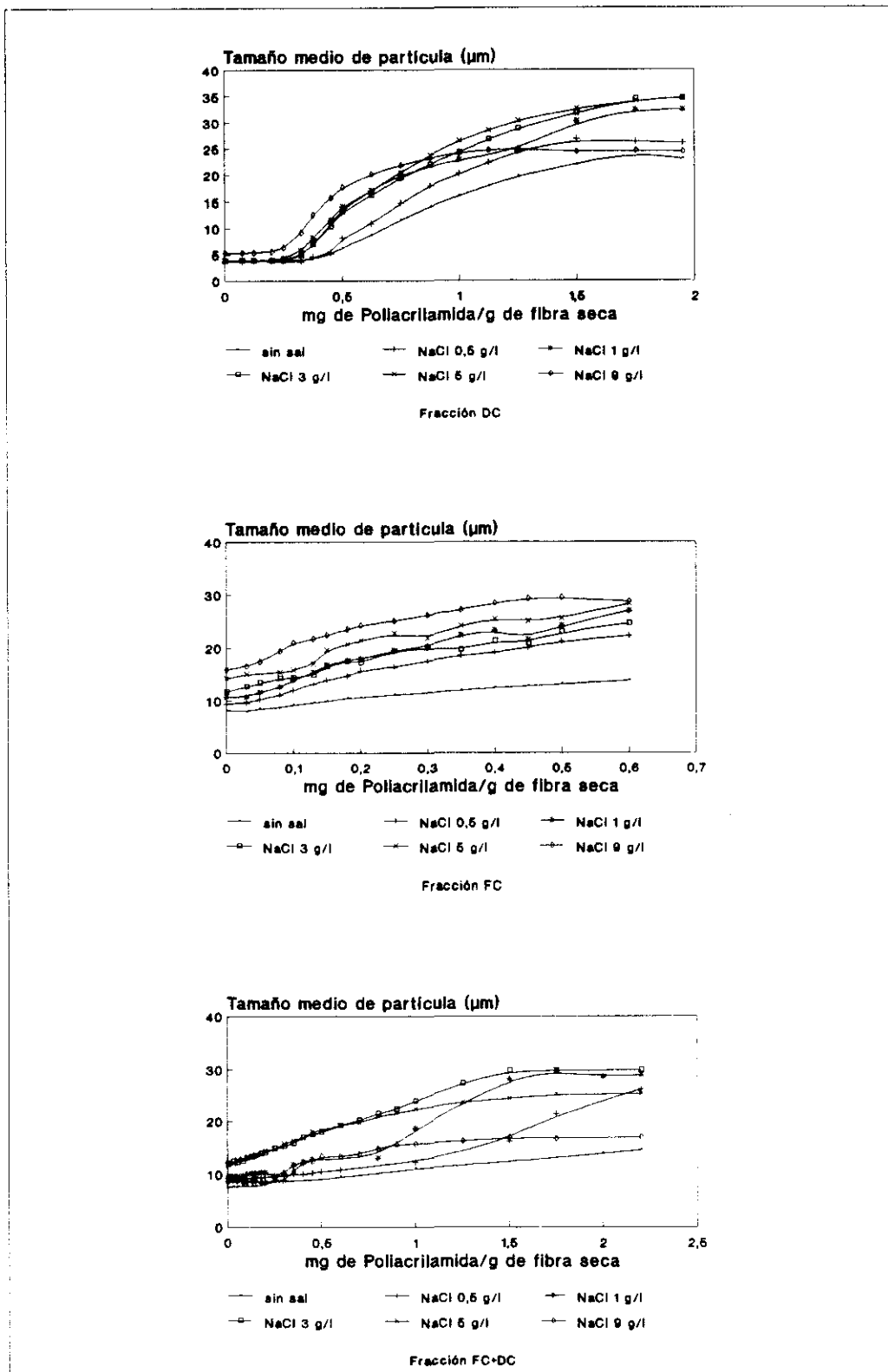


Figura 5.2.39.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 25% de carga y 0.1% de PAM en el DDJ.

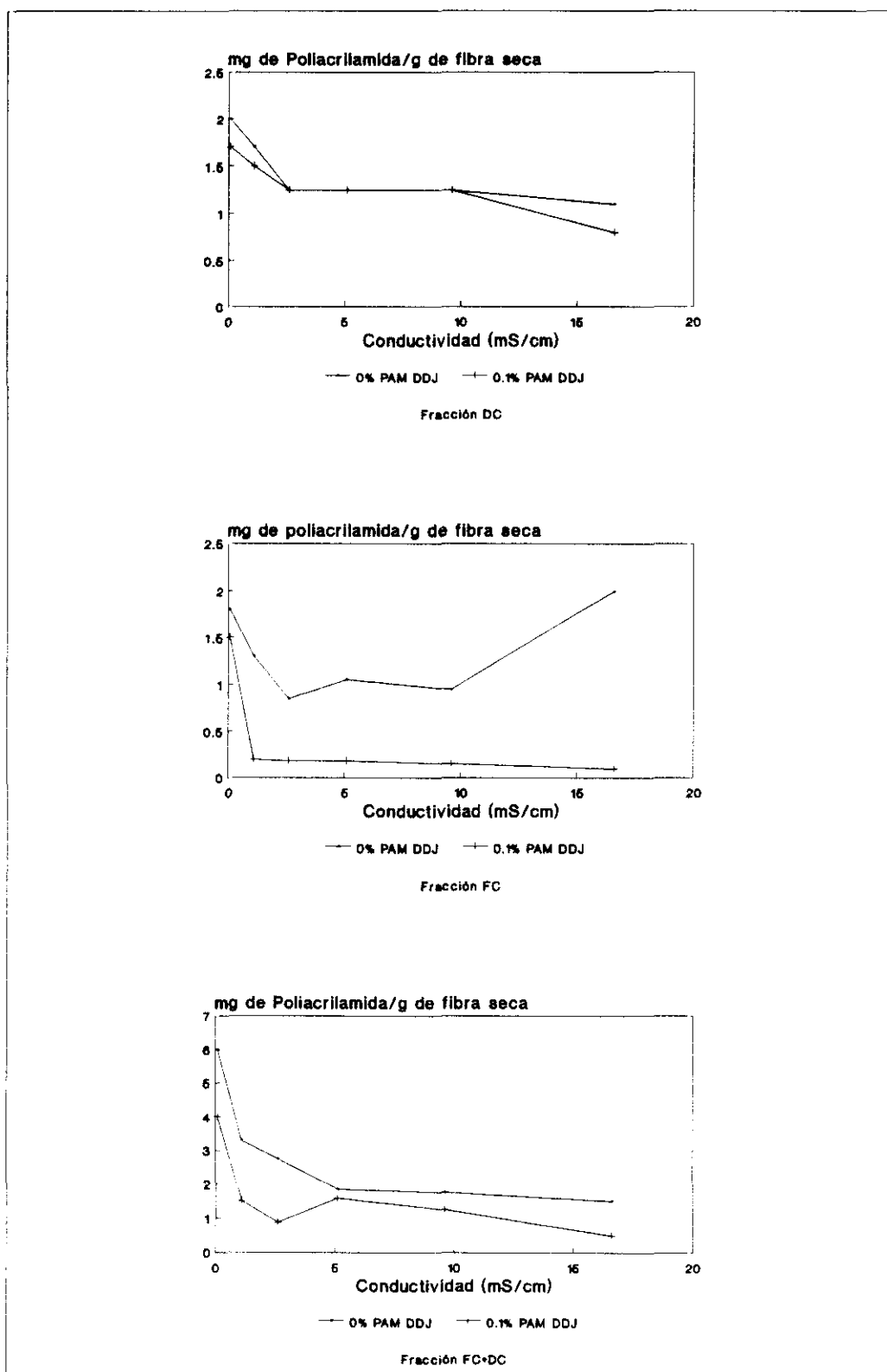


Figura 5.2.40.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 25% de carga.

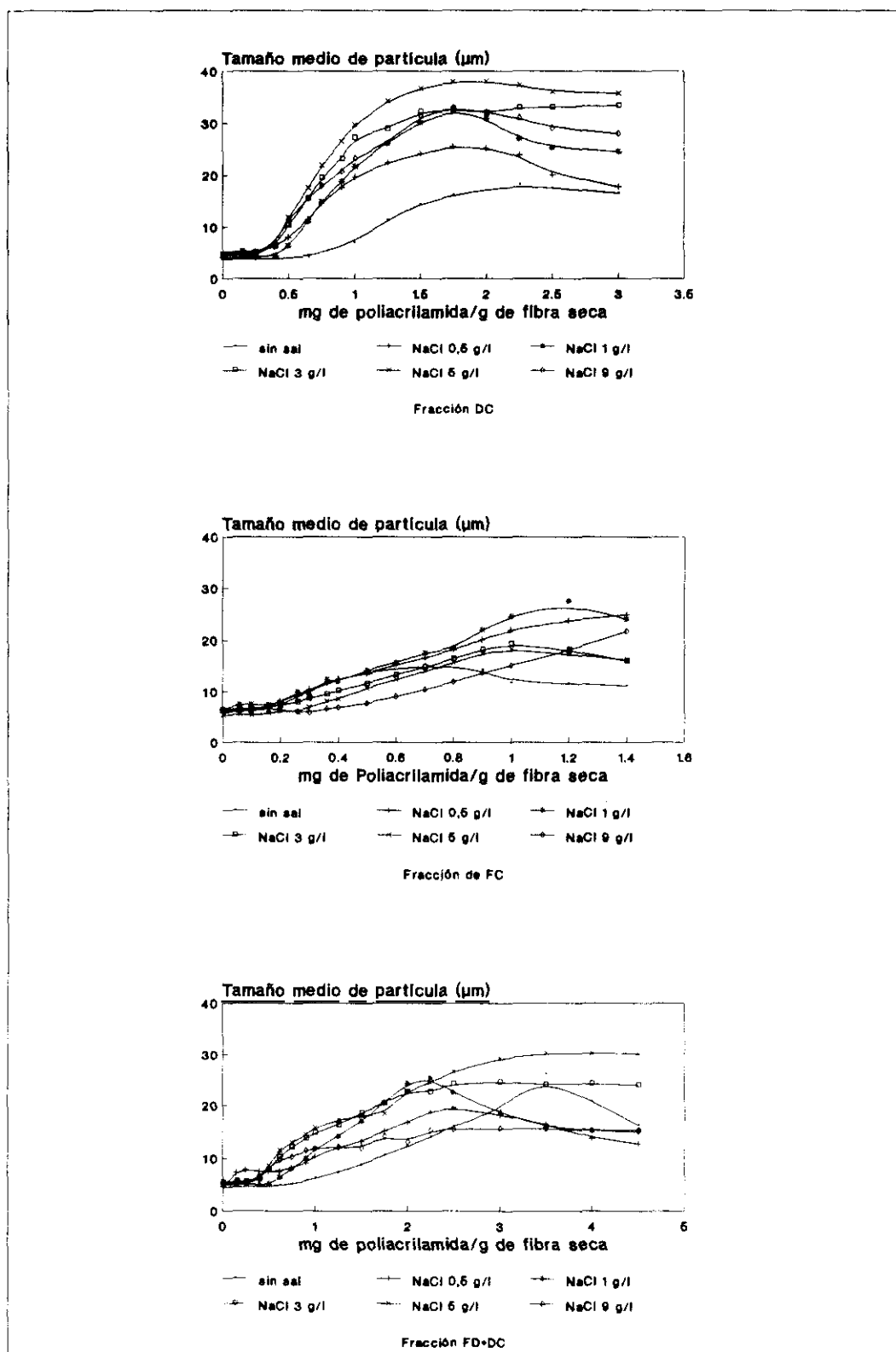


Figura 5.2.41.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla, con un 15% de carga, sin adición de polímero en el DDJ.

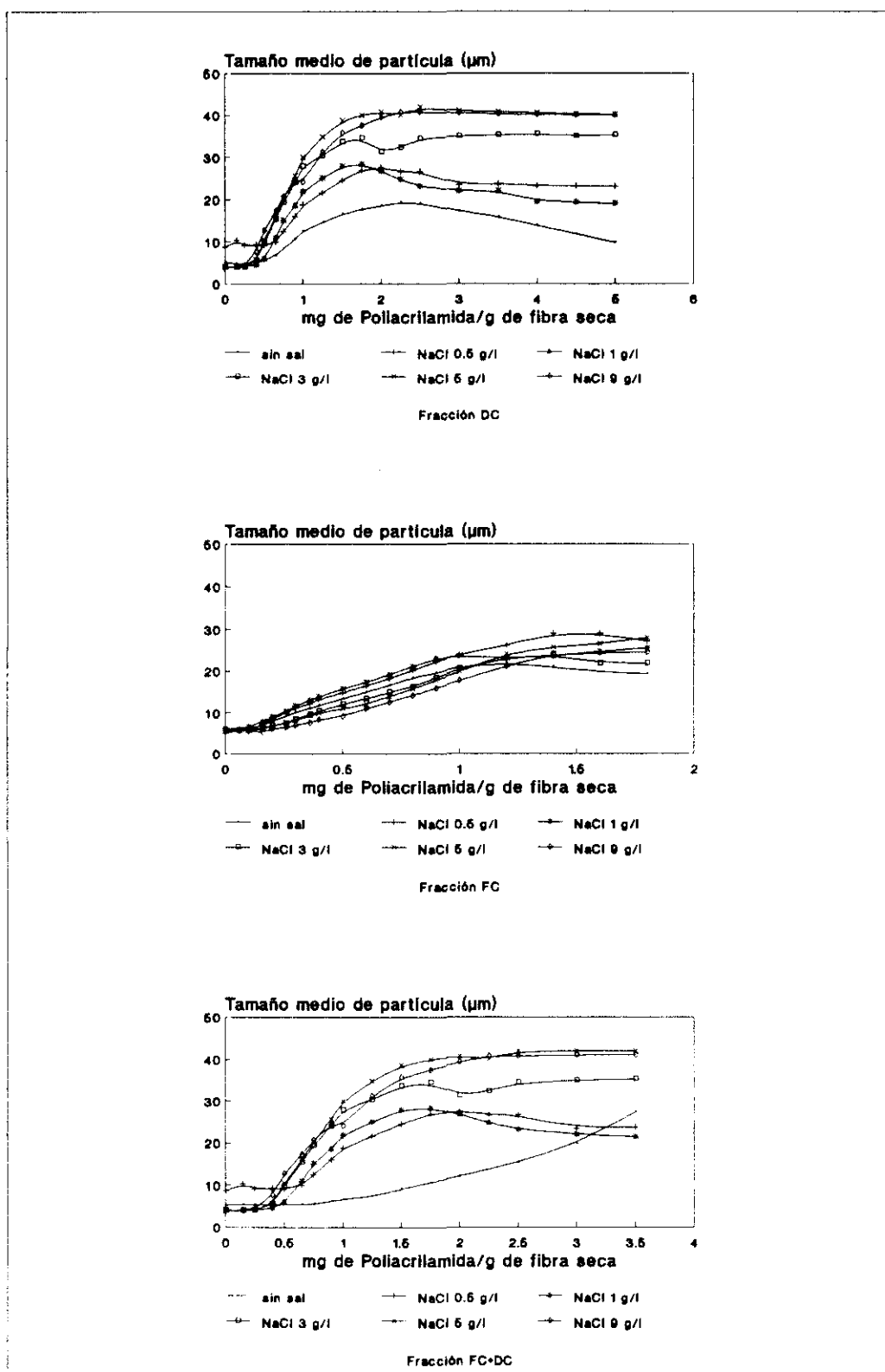


Figura 5.2.42.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 15% de carga y 0.04% de PAM en el DDJ.

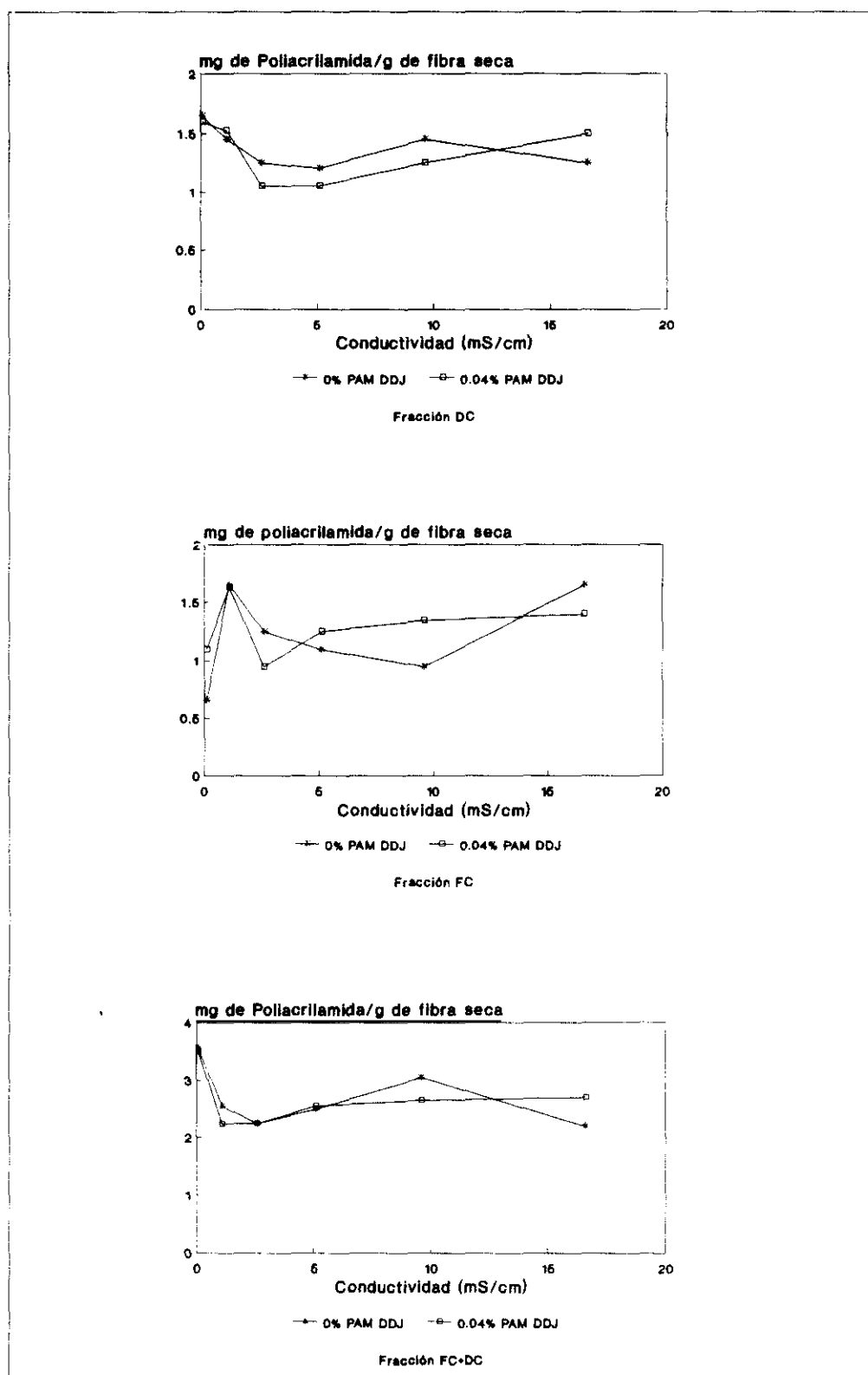
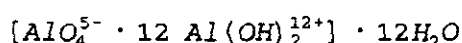


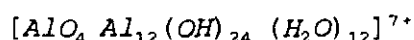
Figura 5.2.43.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 15% de carga.

El policloruro de aluminio es un producto de hidrólisis controlada de disoluciones de cloruro de aluminio, obtenido por adición de una base sobre una disolución de cloruro de aluminio para alcanzar distintas relaciones $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$, las cuales están normalmente comprendidas entre 1,5 y 2,7. Si la relación álcali/aluminio es mayor, se produce la hidrólisis total, con precipitación del hidróxido de aluminio.

La especie polimérica metaestable que se considera más probable en la disolución es $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$, que corresponde a un hidroxialuminato solvatado, parcialmente disociado, al que se atribuye la fórmula:



que proporciona unidades poliméricas de carga +7:



Así pues, en su conjunto, la unidad polimérica tiene una alta carga catiónica, que le permite la interacción con las partículas en dispersión en el medio acuoso.

A partir de los datos experimentales se observa que un aumento de la conductividad disminuye considerablemente el consumo de Redifloc de las fracciones DC y FC+DC, alcanzándose reducciones del 50% y del 65% respectivamente para altas concentraciones de sal.

Cuando el PCA se adiciona a la suspensión de pasta en el DDJ se observa que éste se fija preferentemente sobre la materia coloidal presente en la suspensión, disminuyendo la demanda posterior de Redifloc en los análisis del PSA. La adición previa en el DDJ de 0.25% de Redifloc consigue una reducción del 25% en el consumo de polímero a muy bajas conductividades, posteriormente este ahorro disminuye hasta un 16% para una concentración de sal de 1 g/l, una mayor concentración de sal no produciría prácticamente ningún ahorro de PCA. Esto se puede atribuir al efecto que tiene el aumento de la concentración salina en el medio. De acuerdo con la teoría DVLO, detallada anteriormente, un aumento de la concentración de sal produce la disminución del espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas en suspensión y por lo tanto se reduce el potencial zeta de

la misma. Para el caso de conductividades altas este efecto produce una disminución del consumo de PCA tan elevada que enmascara el efecto producido por la presencia de fibras.

Las fibras forman un entramado tridimensional que facilita la retención mecánica de las cargas, del material coloidal presente en la disolución y de los flóculos formados por la neutralización de la carga superficial de las partículas en suspensión, debido a la adición de PAC en el DDJ. De este modo, el efecto que produce la presencia de fibras sobre el consumo de PCA por las diferentes fracciones de la pasta sólo se pone de manifiesto en el caso de conductividades bajas, ya que para altas concentraciones de sal se produce la neutralización de la materia coloidal, de los finos y de las cargas, por lo que la retención mecánica, si bien sigue siendo importante desde el punto de vista de la retención, no influye prácticamente en la demanda de polímero.

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de una suspensión de mezcla de pasta con un 1% de consistencia y una concentración de carga del 15%, sobre fibra seca, se recogen en las figuras 5.2.47, 5.2.48 y 5.2.49 respectivamente.

Los datos experimentales muestran que un aumento de la conductividad disminuye ligeramente el consumo de polímero de la fracción FC+DC. La adición de Redifloc en el DDJ en ausencia de sal representa un ahorro de PCA, en los ensayos realizados en el PSA, del 27% y para el caso de una conductividad de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, del 31%. Esto pone de manifiesto nuevamente la importancia de la retención mecánica a bajas conductividades. Sin embargo, cuando la concentración salina aumenta se produce la neutralización de las cargas superficiales y la coagulación de las muestras, por lo que el efecto de la retención mecánica sobre el consumo de floculante queda enmascarado.

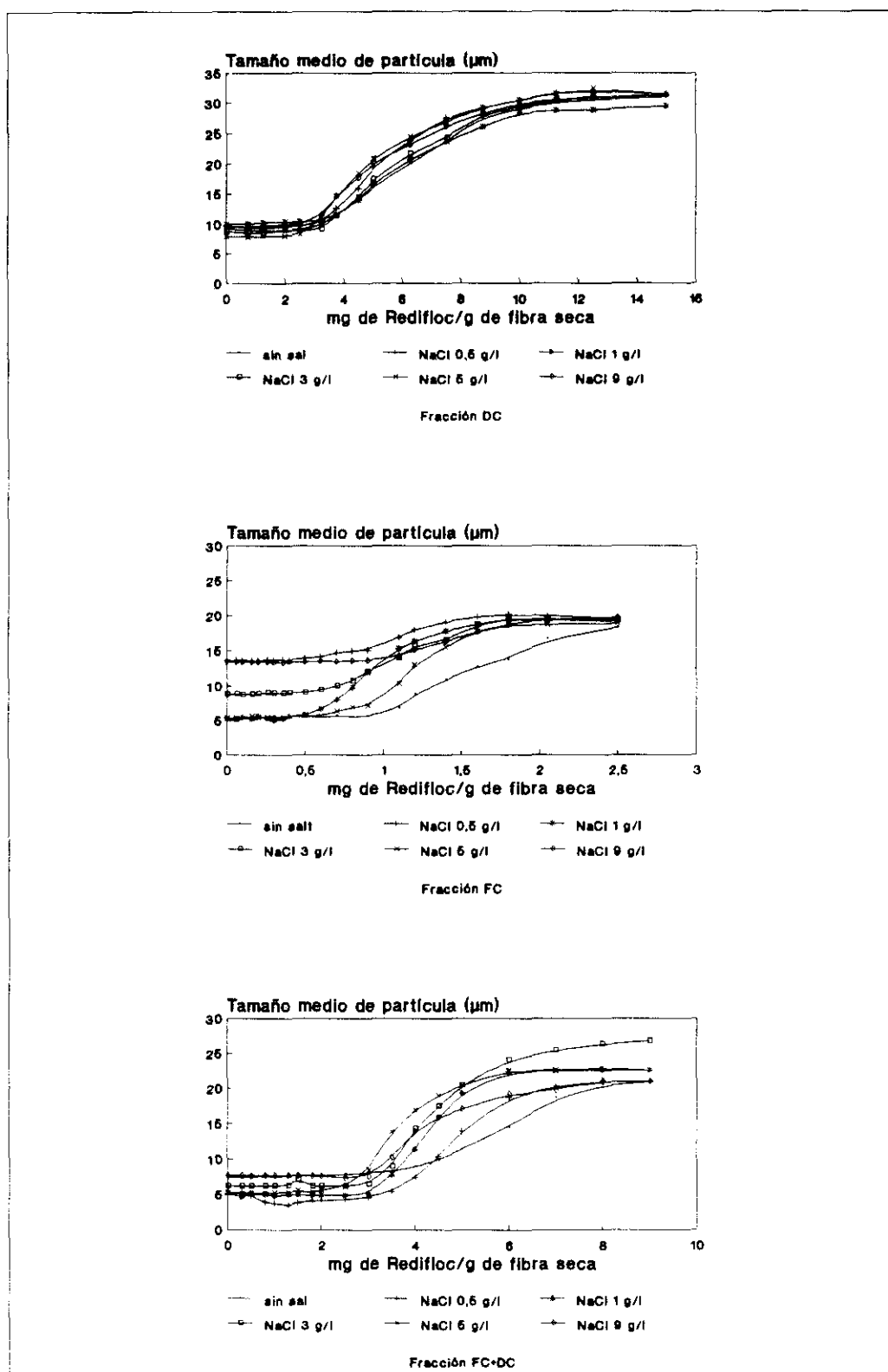


Figura 5.2.44.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla y 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.

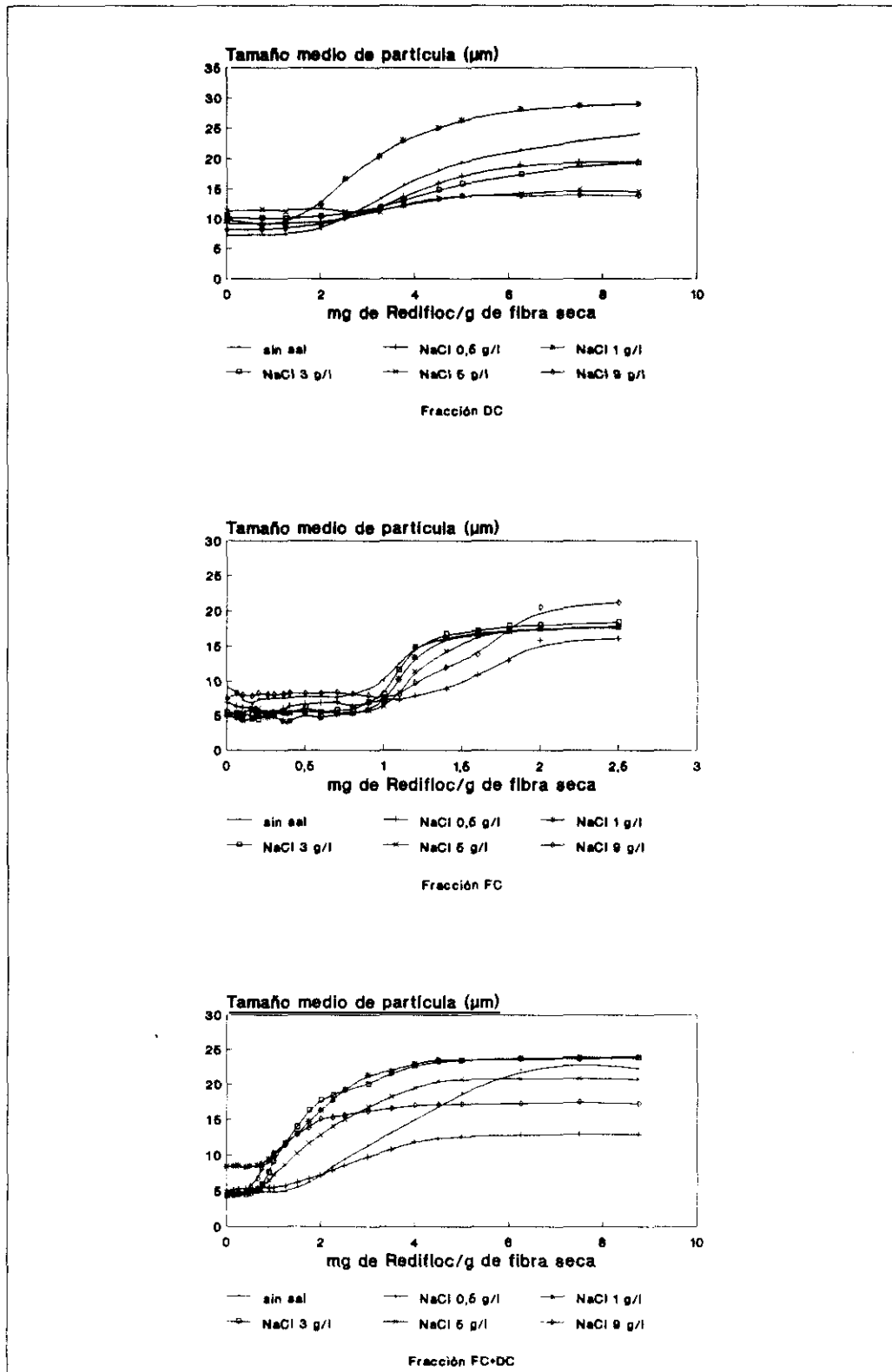


Figura 5.2.45.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga y 0.25% de Redifloc en el DDJ.

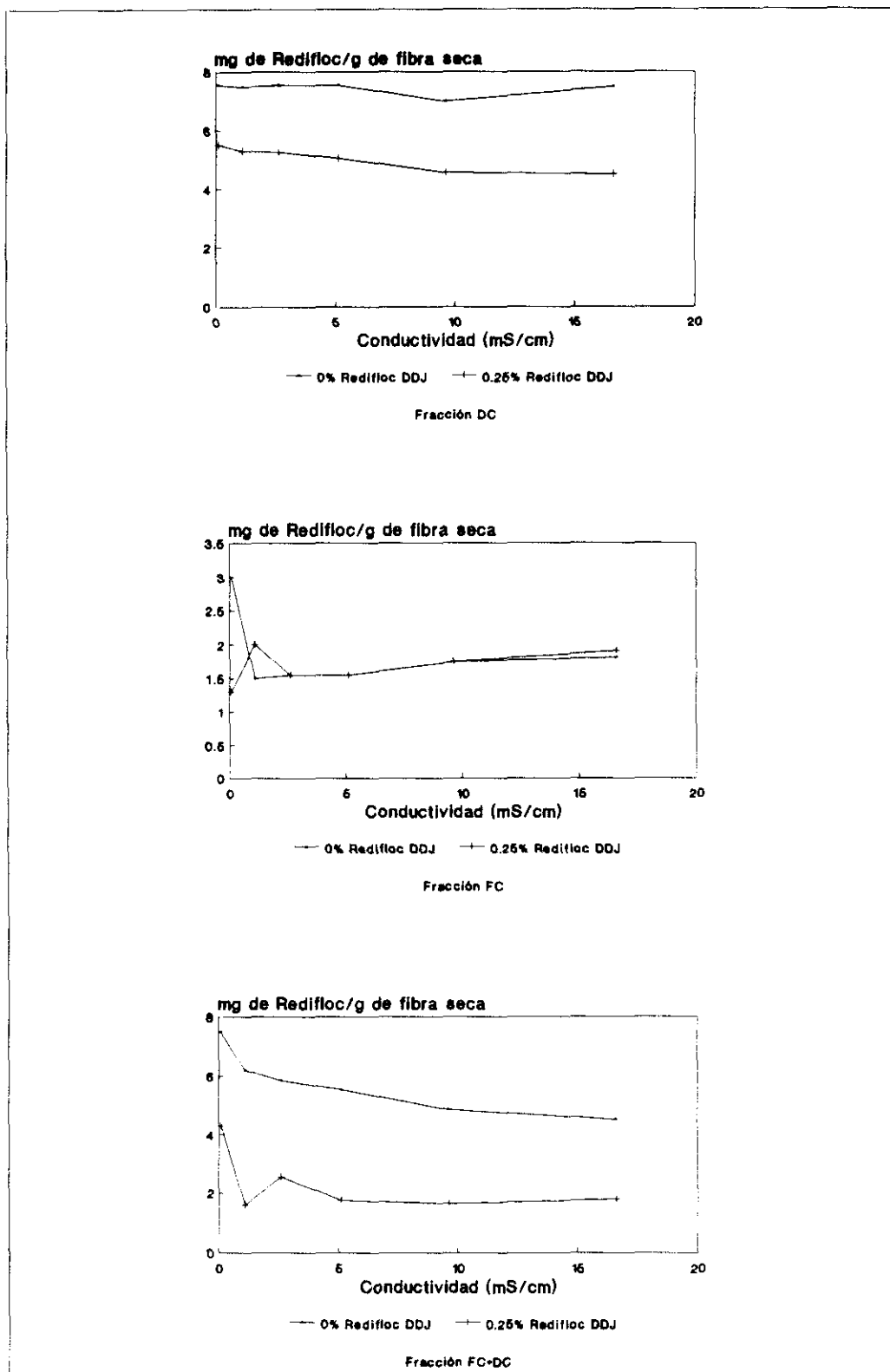


Figura 5.2.46.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga.

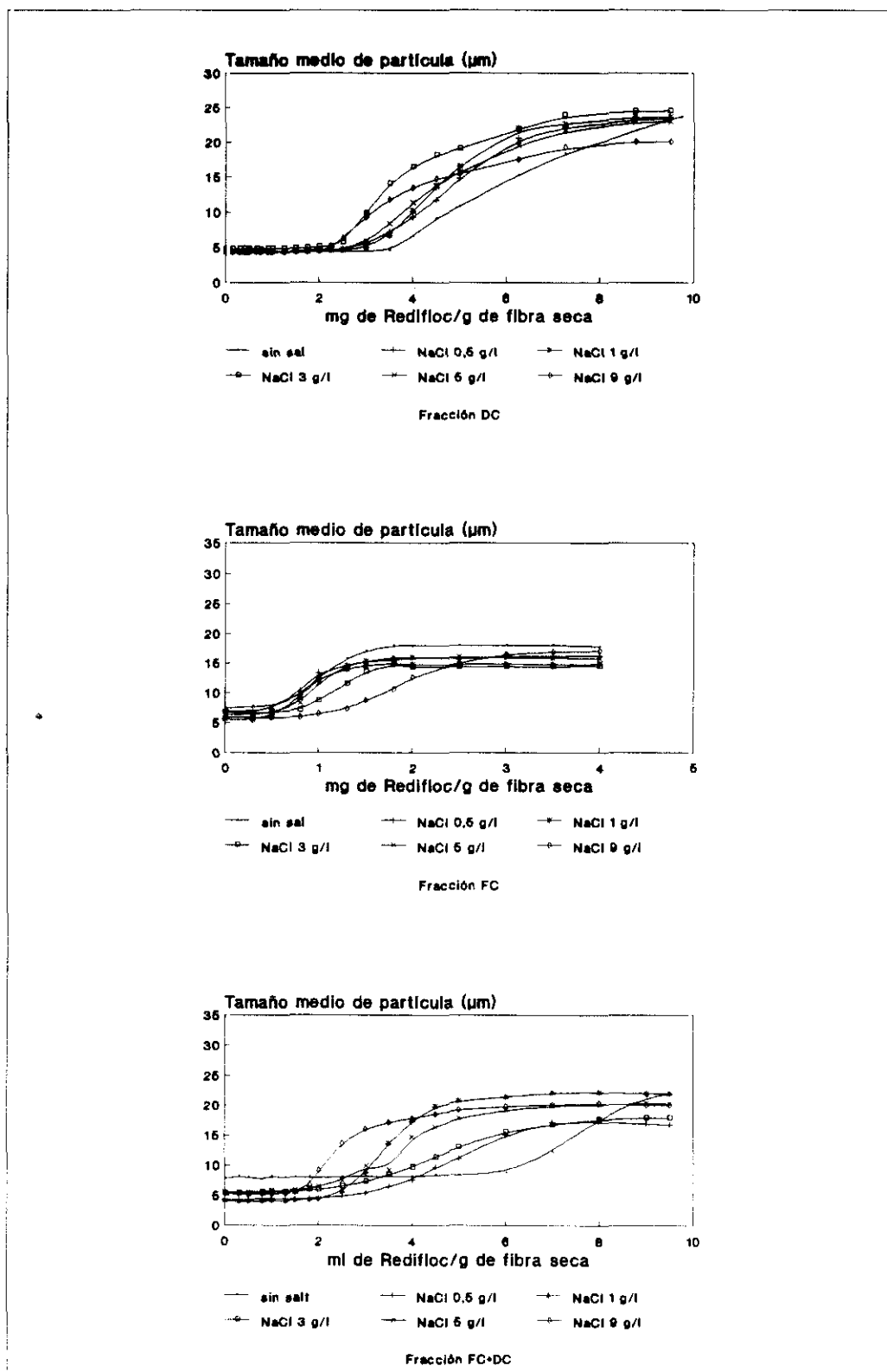


Figura 5.2.47.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla y 15% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.

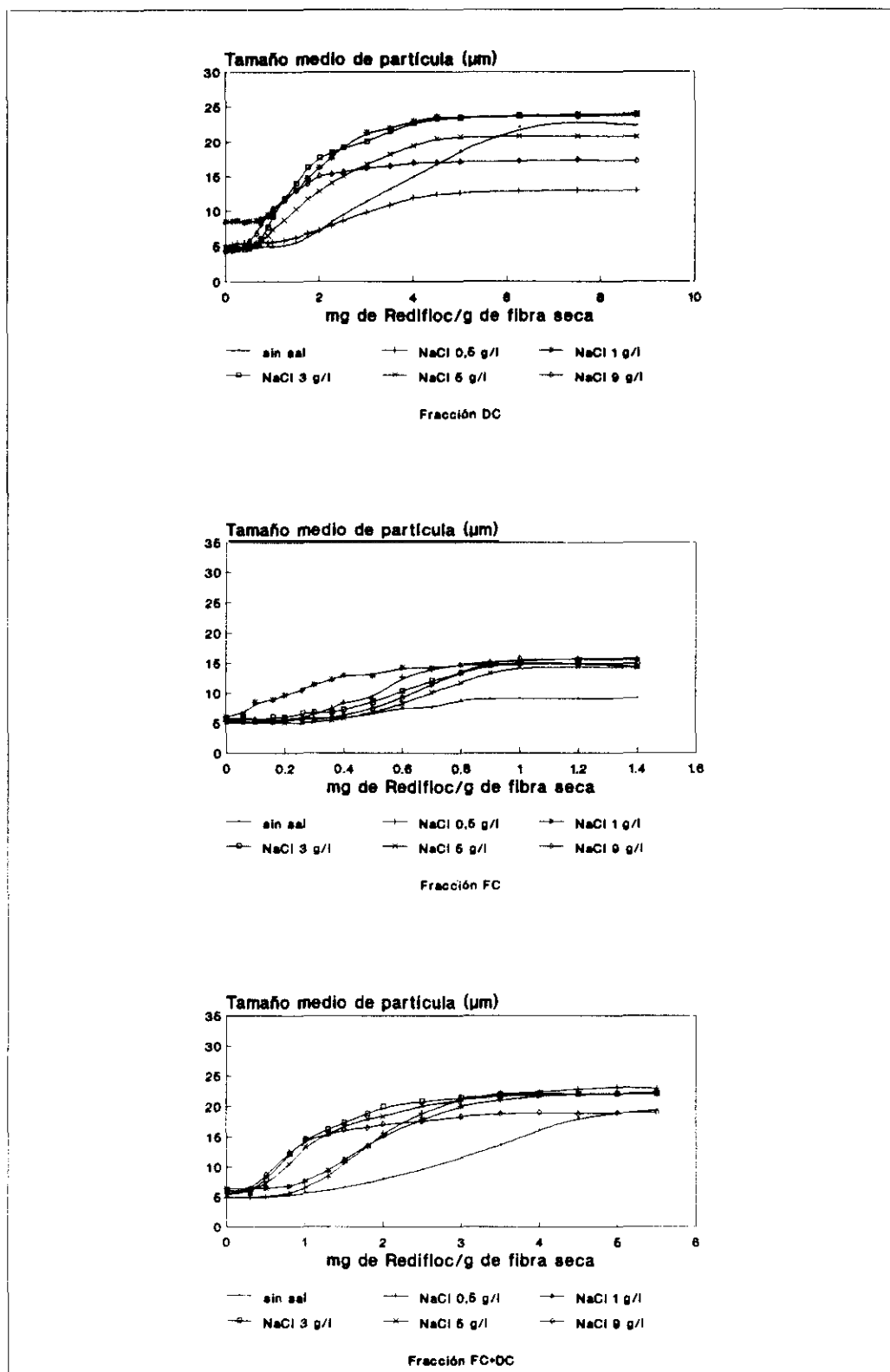


Figura 5.2.48.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga y 0.25% de Redifloc en el DDJ.

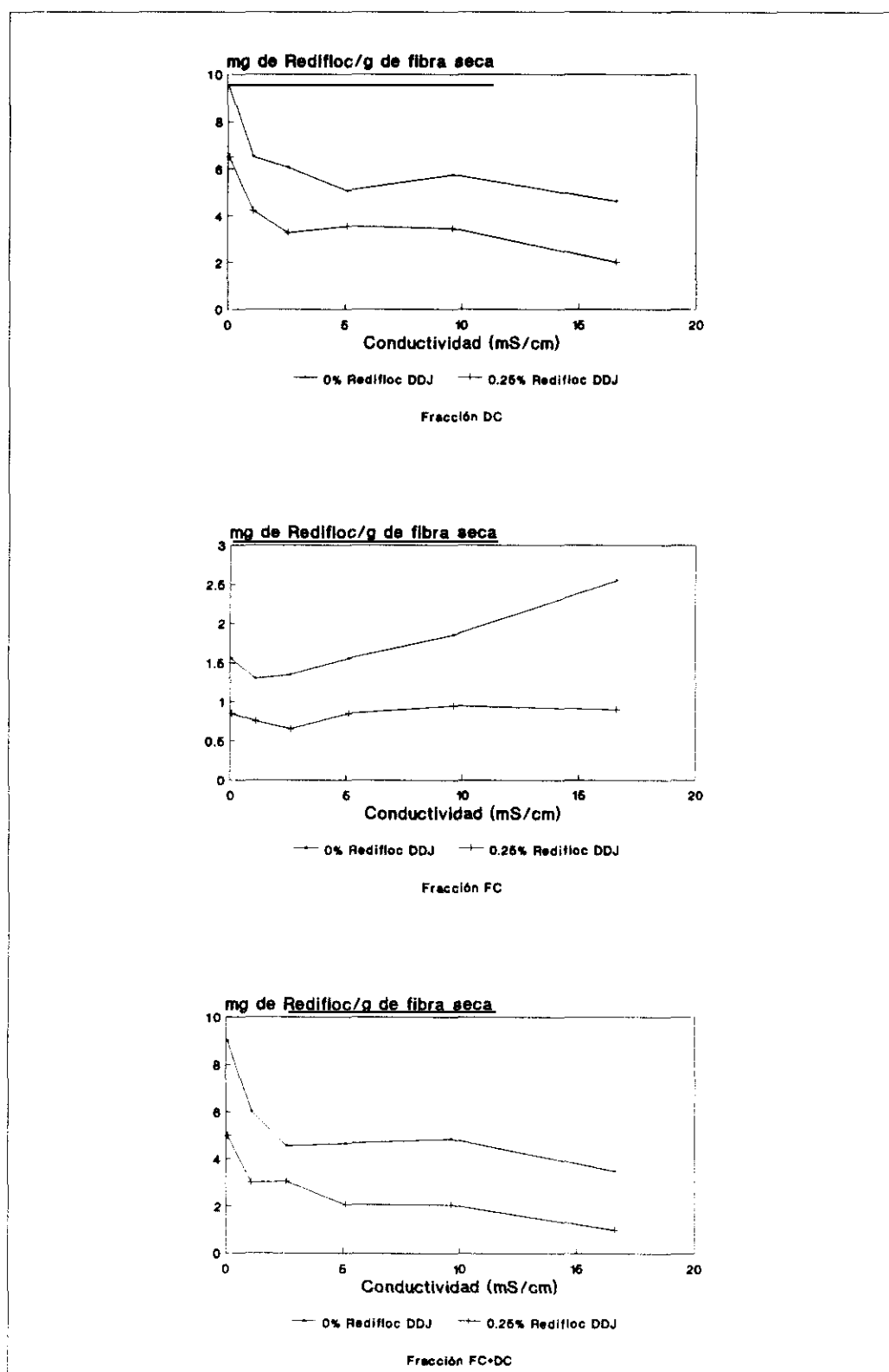


Figura 5.2.49.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga.

Se observa que para suspensiones de mezcla de pastas de eucalipto y pino, con una concentración de carga del 15%, el policloruro de aluminio interacciona tanto con la fracción DC como con la fracción FC, a diferencia de lo que ocurre cuando la carga es del 25% que sólo reacciona con la fracción DC.

Una disminución de la concentración de carga en la pasta significa una reducción de la concentración de dispersante, es decir de la fracción DC así como una reducción de las partículas de carbonato cálcico. Al reducir la carga en presencia de la misma concentración de floculante se pone de manifiesto la posibilidad de que el Redifloc inicialmente reaccione con la fracción DC y cuando dicha fracción ha sido prácticamente neutralizada el exceso de floculante reaccione con la fracción FC.

Conviene en este momento recordar los fenómenos de floculación que tienen lugar en la máquina de papel y su influencia sobre el proceso de fabricación, que es el objetivo último del estudio.

Los aditivos químicos se dosifican en diferentes puntos de la máquina de papel con el fin de mejorar el funcionamiento de la máquina, la productividad, la calidad del producto final y disminuir la contaminación del Medio Ambiente. El objetivo de los floculantes es su interacción con las fibras, finos y cargas, o con el material soluble y coloidal presente en las aguas blancas del proceso. Los floculantes por tanto pueden originar distintos tipos de interacciones:

- fibra-floculante
- carga/finos-floculante-fibra
- carga/finos-floculante-carga/finos

Los flóculos de cargas y finos pueden ser retenidos mecánicamente con las fibras o pueden pasar a formar parte de las aguas blancas como materia coloidal, soluble o insoluble. Así mismo, parte de los aditivos pueden mantener su configuración original y pasar también a las aguas blancas.

La prioridad de los fabricantes de papel es retener la mayor cantidad posible de las materia primas en el producto final y reducir la materia coloidal soluble e insoluble del sistema de aguas blancas para alcanzar la optimización química del proceso.

Los distintos floculantes tienen unas interacciones preferentes diferentes, de tal forma que en algunos casos es necesario la neutralización del material disuelto y coloidal antes de que se produzca la retención de finos y cargas. Asimismo, una sobredosis de floculante puede alterar el sistema e incluso llegar a provocar la redispersión de los flóculos formados. El conocimiento de las interacciones preferentes de cada floculante permite optimar tanto la dosis como el punto de dosificación del mismo.

Los agentes de retención, como su nombre indica, interaccionan preferentemente con las cargas y finos y por lo tanto se dosifican cerca de la caja de alimentación o incluso en la propia caja, dependiendo de la resistencia de los flóculos formados a las fuerzas de cizalla. Sin embargo existen otros floculantes, como el policloruro de aluminio, que producen la floculación por neutralización de las cargas y que interaccionan preferentemente con el material disuelto y coloidal y únicamente cuando esta fracción ha sido neutralizada el exceso de floculante interacciona con los finos y cargas.

De este modo, la principal aplicación del policloruro de aluminio en la parte húmeda de la máquina de papel no sería como agente de retención sino que debería ser utilizado para el tratamiento de las aguas blancas. El PCA elimina gran cantidad de los compuestos aniónicos de las aguas blancas, sin afectar a las partículas de carga. De este modo, las aguas blancas ricas en fibras y en cargas, pero no en compuestos orgánicos aniónicos solubles, pueden ser recirculadas al sistema. La eliminación de dichos compuestos elimina el riesgo de formación de espumas, lodos, resinas, etc y, disminuye posteriormente la demanda de agente de retención en la máquina de papel (Allince B., 1987; Lindström T. y col., 1977; Wearing J.T. y col., 1985; Ström G. y col., 1985).

La inevitable presencia de fibras en las aguas blancas facilitarían la floculación a muy bajas concentraciones de sal, consiguiéndose ahorros de hasta un 30% con respecto al tratamiento de las aguas previamente filtradas. Sin embargo, la tendencia hacia el cierre del sistema del agua de proceso con el consiguiente aumento de la concentración salina no hace posible que se de esta situación.

El empleo del PCA como agente de retención es posible desde un punto de vista técnico pero sería inviable desde el punto de vista económico, debido a las grandes dosis necesarias para la floculación

de los finos y cargas.

Como ya se ha indicado, en todos los experimentos se determina el contenido en sólidos, como residuo seco a 105 °C, y la turbidez de cada fracción. Los resultados obtenidos de la turbidez frente a la conductividad para la mezcla pino/eucalipto con una consistencia del 1% y una concentración de carga del 15 y del 25% sobre fibra seca se representan en la figura 5.2.50. Asimismo, los resultados de los sólidos frente a la conductividad se representan en la figura 5.2.51. Es necesario indicar que los valores analíticos obtenidos para los sólidos de las fracciones FC+DC y DC, corresponden a la masa total resultante de la evaporación del agua a 105 °C, menos la masa de sal incorporada.

El estudio de los datos muestra, como cabía esperar, que la turbidez de la pasta con mayor contenido en carga es mayor, y que en todos los casos, la turbidez de la fracción FC es mayor que la de la fracción DC. El aumento de la conductividad produce un aumento de la turbidez de la fracción de finos y carga, mientras que en la fracción DC, el aumento de la conductividad hace disminuir la turbidez.

Los resultados experimentales, en cuanto a la evolución de los sólidos totales (excluida la sal incorporada), permite observar que un aumento de la conductividad incrementa el contenido en sólidos de la fracción FC, mientras que los sólidos totales, también excluida la sal incorporada, contenidos en la fracción DC disminuyen, hasta alcanzar un mínimo para una conductividad de 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Estos estudios confirman la transferencia de materia coloidal de la fracción DC a la fracción FC al aumentar la concentración salina. Es evidente que el método de fraccionamiento, en especial la redispersión del sólido obtenido por centrifugación en agua destilada, que constituye la fracción de finos y cargas, determina la redispersión de la fracción transferida debido a la baja conductividad del medio.

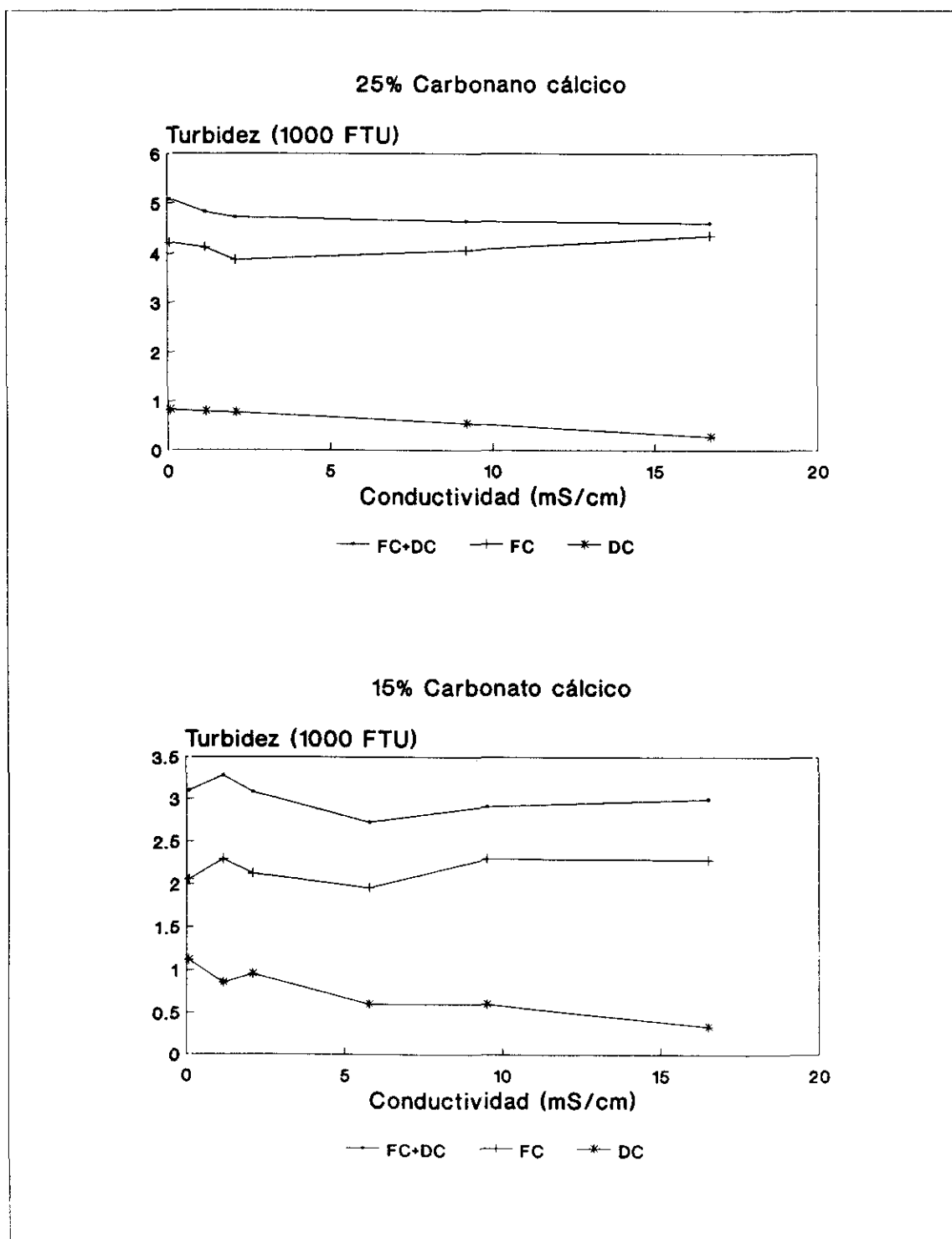


Figura 5.2.50.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez sin adición de floculantes.

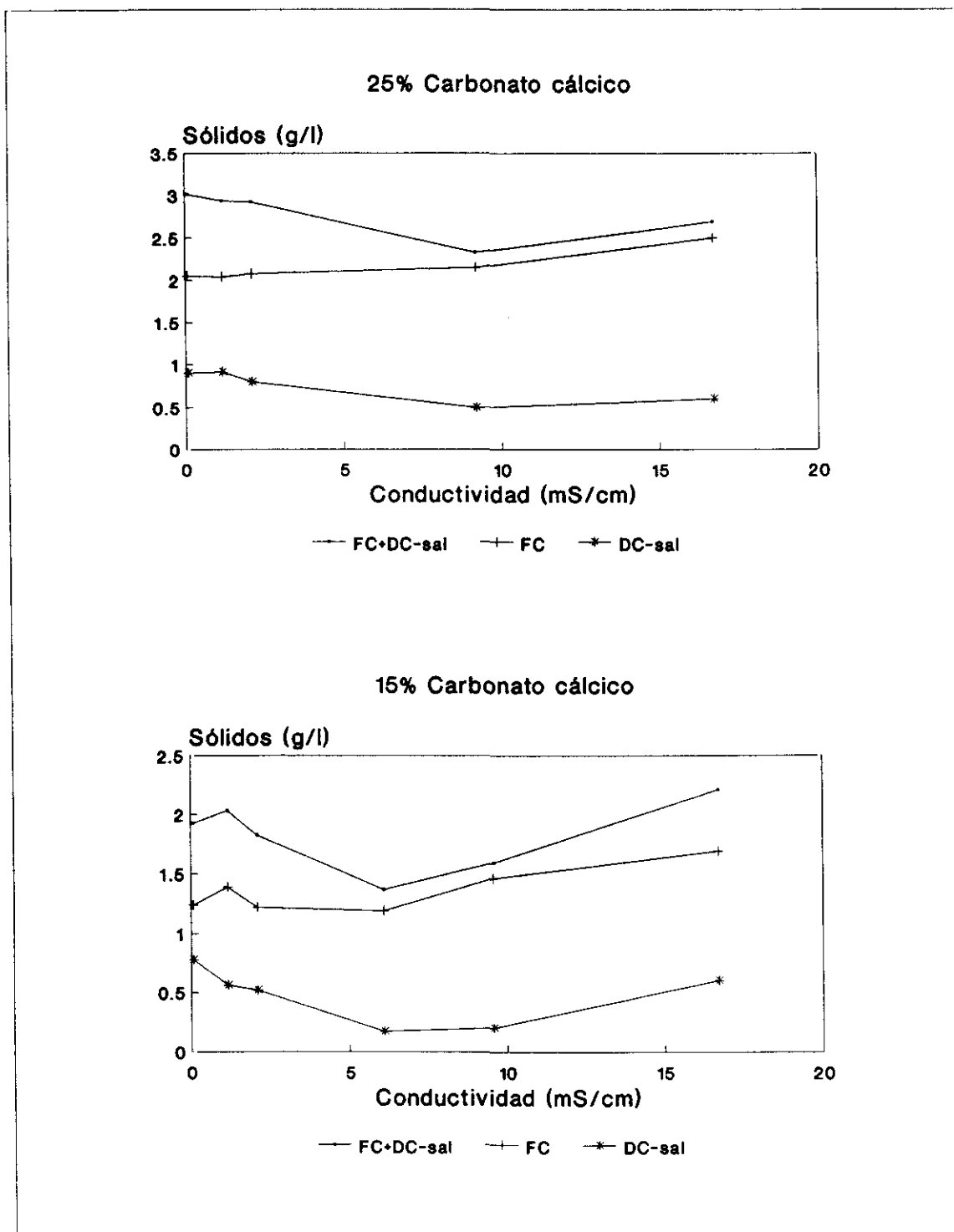


Figura 5.2.51.- Influencia de la salinidad sobre los sólidos sin adición de floculantes.

La evolución del sistema constituido por una suspensión de pasta de eucalipto y pino con una consistencia del 1% y una concentración de carga del 25%, a través de la medida de la turbidez, para distintas concentraciones de sal y distintos floculantes, se representa en la figura 5.2.52.

El estudio de los datos experimentales de la fracción DC permite observar que un aumento de la conductividad disminuye, de forma general, la turbidez. La influencia de la sal sobre el comportamiento del sistema en ausencia de polímero o en presencia de policloruro de aluminio es semejante. La adición de polielectrolito, ya sea PAM, PEI o Bubond, produce una disminución de la turbidez característica de cada polímero cuando la conductividad es pequeña. Al aumentar la conductividad la turbidez tiende asintóticamente a valores muy bajos, y los polímeros muestran el mismo comportamiento.

El análisis de la fracción de finos y cargas muestra un comportamiento común en ausencia de floculante y en presencia de Bubond o de Redifloc, con un ligero aumento de la turbidez al aumentar la concentración salina, que muestra la no interacción de estos polímeros con dicha fracción. Sin embargo, la presencia de PEI y PAM si que interacciona con los finos y cargas disminuyendo la turbidez de la suspensión.

La fracción FC+DC muestra nuevamente un comportamiento similar en ausencia de floculante y en presencia de Bubond y de Redifloc, con una turbidez prácticamente constante para todo el rango de conductividad estudiado. El efecto de la sal sobre la actuación de la PEI es similar al del caso anterior si bien se observa una disminución general de la turbidez. La PAM, por último, produce una mayor reducción de la turbidez debido a su interacción con los finos, cargas y material coloidal, si bien para muy altas concentraciones de sal (9 g/l de ClNa) se observa una disminución de su eficacia. Esto podría ser debido a cambios conformacionales de la molécula de poliacrilamida.

En presencia de una alta concentración salina parte de la carga de la molécula de poliacrilamida puede ser neutralizada permitiendo el enroscamiento de la misma al disminuir las fuerzas eléctricas repulsivas. Este efecto, que parece ser negativo para la química de la parte húmeda de la máquina de papel, puede presentar ventajas desde el punto de vista de la formación del papel.

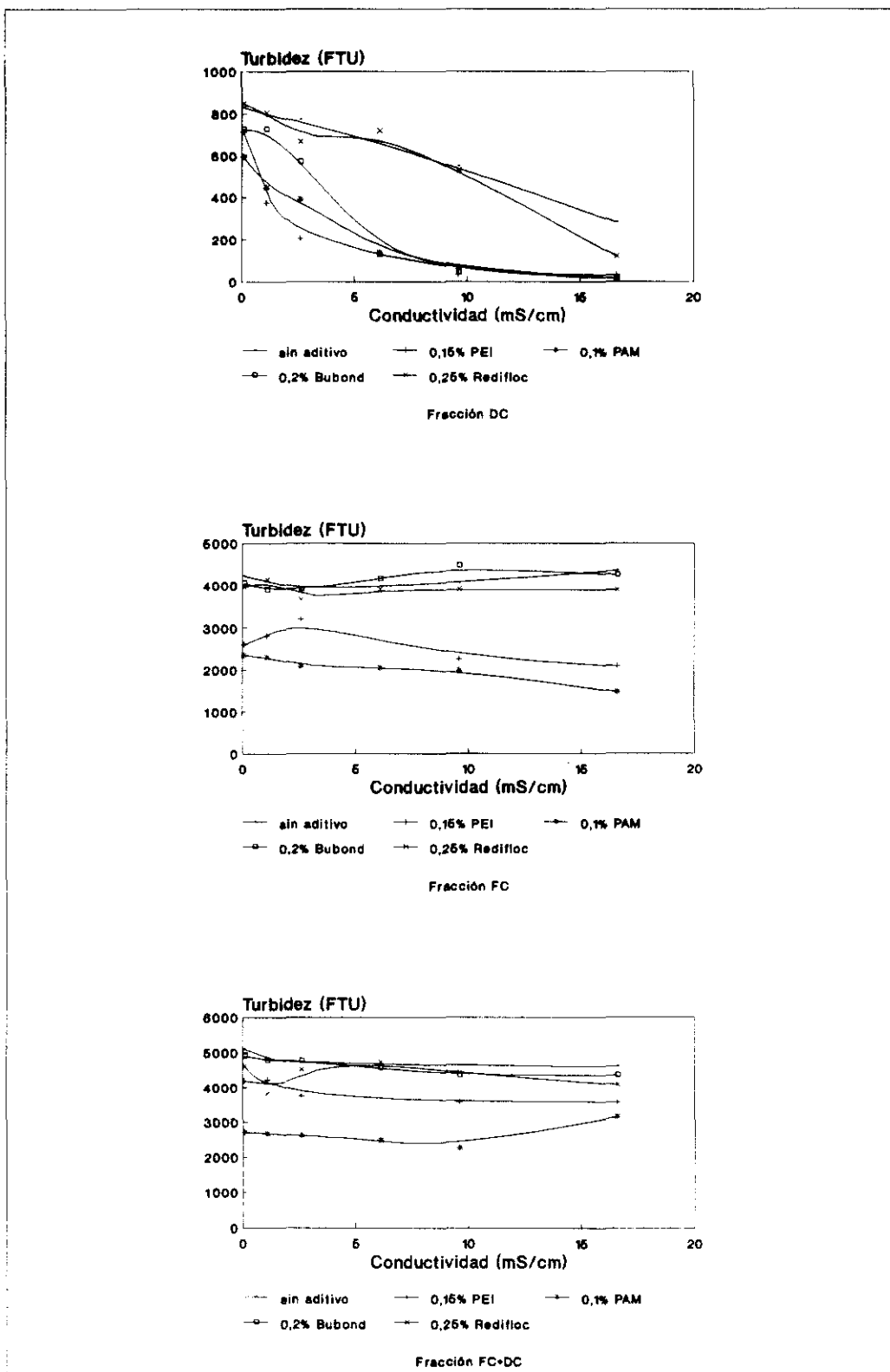


Figura 5.2.52.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez en presencia de distintos floculantes para una concentración de carga del 25 %.

Como ya se ha indicado, la dosificación de agentes de retención es necesaria para conseguir una buena retención, pero el tamaño de los flóculos debe de estar controlado si se quiere conseguir una buena formación del producto final. Por lo tanto, para la optimización tradicional del fenómeno de floculación es necesario alcanzar una situación de compromiso entre retención y formación.

La poliacrilamida es un polielectrolito de elevado peso molecular que en condiciones normales produce la floculación del sistema mediante el mecanismo de formación de puentes, como se ha indicado con anterioridad. Por lo tanto, la PAM produce grandes flóculos de fibras, finos y cargas con un gran incremento de la retención, pero que disminuyen considerablemente el grado de formación de la hoja de papel, estando en ocasiones fuera de las especificaciones. De este modo existen numerosas plantas que no pueden beneficiarse del uso de la PAM como agente de retención. Sin embargo, si de acuerdo con los datos experimentales, un aumento de la conductividad produce un cambio conformacional de la molécula de PAM, es posible que aunque disminuya ligeramente el grado de retención de finos y cargas, el grado de formación y la calidad del producto final serán mayores, justificándose el uso de este polímero. Es decir, con el cierre del sistema de las agua de proceso, se podría llegar a utilizar la poliacrilamida, como agente de retención, en plantas que hasta ahora no ha sido viable su utilización.

Esta hipótesis debe ser confirmada, por lo que en la siguientes secciones se lleva a cabo un estudio electrocinético y reológico de las suspensiones de pasta en presencia de distintos floculantes y una caracterización de los flóculos de acuerdo a su comportamiento frente a las fuerzas de cizalla.

Por último, los datos de turbidez frente a la conductividad de las distintas fracciones de una pasta de eucalipto/pino en presencia de un 15% de carbonato cálcico y distintos floculantes, se resumen en la figura 5.2.53. Los datos experimentales muestran que el comportamiento de la fracción FC y FC+DC es similar para todos los polímeros, con un leve incremento de la turbidez de la fracción FC al aumentar la concentración salina.

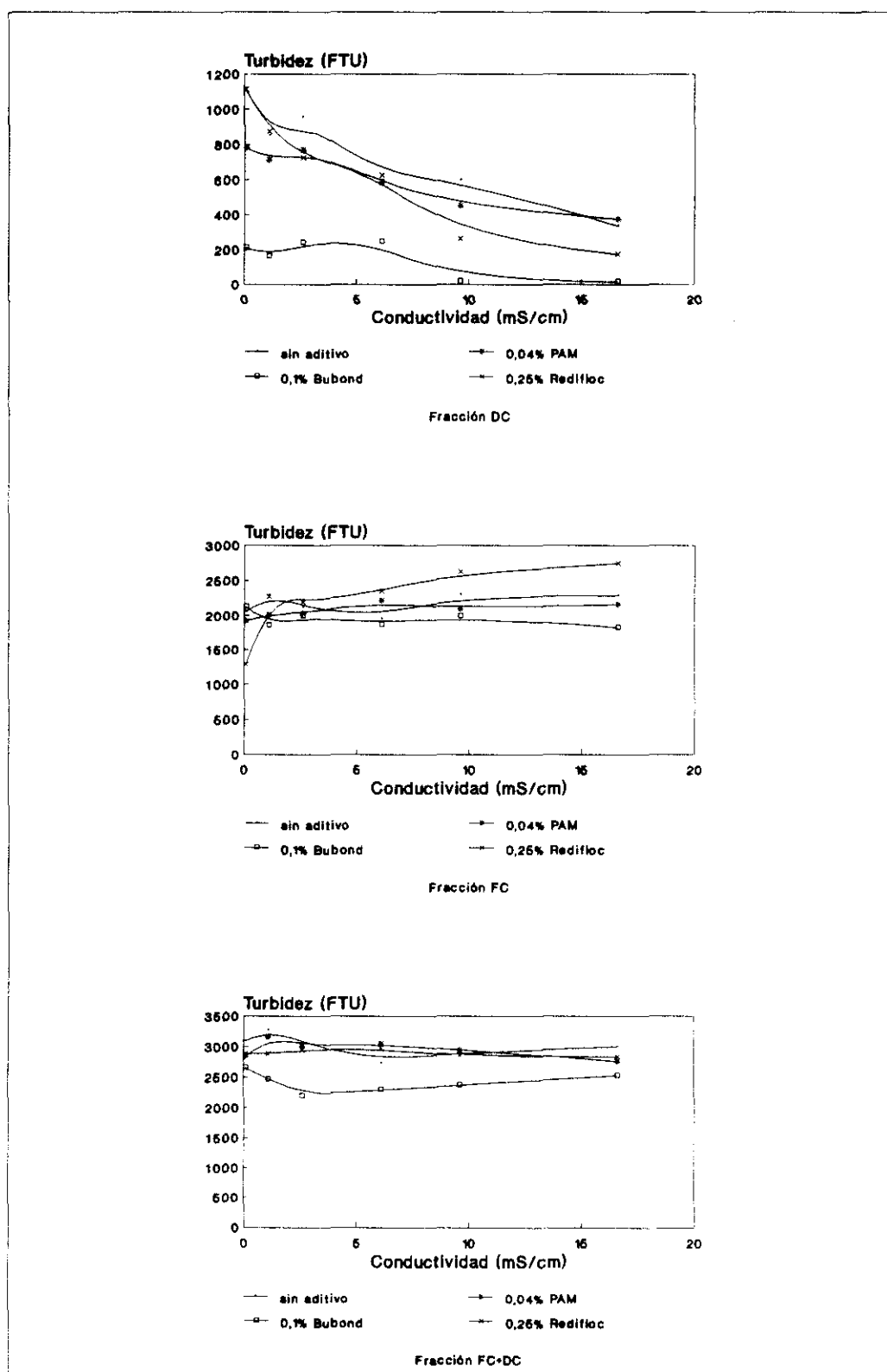


Figura 5.2.53.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez en presencia de distintos floculantes, para una concentración de carga del 15%.

La turbidez de la fracción DC disminuye en función de la conductividad en todos los casos. Asimismo, se observa que el Bubond es en este caso el floculante que mas interacciona con la fracción DC, consiguiéndose una reducción prácticamente total de la turbidez para conductividades superiores 9500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El análisis conjunto de los resultados obtenidos pone de manifiesto que un aumento de la conductividad de las pastas produce una disminución en la demanda de polímero de la fracción FC+DC.

La polietilenimina interacciona tanto con la fracción FC como con la fracción DC y a bajas conductividades ($<2000 \mu\text{S}/\text{cm}$) se observa un ahorro de polímero de hasta un 50% cuando el polímero se añade en presencia de fibras. Sin embargo, para conductividades mayores de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no se observa dicho efecto.

El Bubond, en el caso de suspensiones de pasta con un 25% de carga, prácticamente no interacciona ni con el FC ni con el DC, sino que permanece con la fracción de fibras, por lo que podría ser útil para la eliminación de las fibras en los procesos de clarificación del agua. Para el caso de suspensiones de pasta con una menor concentración de carga, parece ser que el Bubond interacciona con la fracción DC a bajas conductividades y con la fracción FC a altas, si bien existe sobredosis de polímero en el sistema.

Cuando se utiliza la poliacrilamida en suspensiones de pasta con un contenido en carga del 25%, interacciona con la fracción FC pero no con la fracción DC. La presencia de fibras cuando se añade PAM a suspensiones de pasta de baja conductividad produce un ahorro de polímero de hasta el 33% para una concentración de 1 g/l de cloruro sódico. Sin embargo, para concentraciones de sal más altas no se observa dicho fenómeno. Cuando la PAM se utiliza en suspensiones de pasta con menor concentración de carga no se observa gran influencia de la conductividad sobre el consumo de PAM por ninguna de las fracciones, lo cuál pone de manifiesto que las interacciones eléctricas no juegan un papel fundamental en el mecanismo de floculación desarrollado por la PAM, si bien este tema se trata con mayor detalle en la siguiente sección.

El policloruro de aluminio, cuando se utiliza en suspensiones de pasta de papel con alto contenido en carbonato cálcico en dispersión,

interacciona con la fracción DC pero no con la fracción FC para la dosis utilizada. La presencia de fibras consigue un ahorro en el consumo de PCA desde un 4% hasta un 25%, en función de la conductividad. Cuando se mantiene constante la dosis de floculante y se disminuye la concentración de carbonato cálcico en dispersión, el Redifloc interacciona con la fracción FC y con la fracción DC. Lo cuál pone de manifiesto que una vez neutralizada la fracción DC, el exceso de polímero reacciona con los finos y las cargas presentes en la suspensión. Por lo tanto, el PCA es un floculante de gran utilidad para la clarificación de las aguas blancas en sistemas de circuito de agua cerrado o semicerrado, antes de su recirculación.

La retención mecánica del material disuelto y coloidal presente en las suspensiones de pasta tiene un papel importante a bajas conductividades, que permitiría un ahorro en el consumo de floculante. Sin embargo, para conductividades mayores de 1000 $\mu\text{m}/\text{cm}$ no se observa dicho fenómeno, probablemente porque está enmascarado por el efecto que la compresión de la capa difusa de la doble capa eléctrica, para altas conductividades, tiene sobre el potencial zeta de la suspensión de pasta, pudiendo llegar a producir la coagulación del material disuelto y coloidal de las muestras.

Por tanto, dependiendo de los objetivos que se quieran conseguir con la utilización de floculantes en la parte húmeda de la máquina de papel y de las condiciones de operación del proceso, se debe de optimar tanto el tipo de floculante como la dosis de floculante a utilizar en cada caso.

El tipo de flóculos formados por cada floculante presentan características diferentes, que determinan algunas de las propiedades del producto final. Los distintos tipos de flóculos dependen principalmente del mecanismo de actuación del floculante, que como se observa experimentalmente, pueden variar de acuerdo con las condiciones de operación del sistema.

Con el fin de llegar a entender mejor los mecanismos de floculación química y las distintas características de los flóculos formados, a continuación se ha estudiado el comportamiento electrocinético y reológico de las suspensiones de pasta, bajo distintas condiciones de operación.

5.3.- ESTUDIO ELECTROKINETICO

Como ya se ha indicado, las propiedades coloidales de las suspensiones de pasta de papel y, en particular, su comportamiento electrocinético tienen una gran importancia en los procesos químicos que se desarrollan durante la fabricación del papel. El conocimiento de los fenómenos electrocinéticos es imprescindible para la optimización y el control de los agentes floculantes dosificados en la parte húmeda de la máquina de papel.

La estabilidad de una suspensión depende, en general, del número, tamaño, densidad y propiedades superficiales de las partículas sólidas y de la densidad del medio dispersante. La presencia de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas en suspensión provoca la repulsión de las mismas, las cuales permanecen dispersas si el potencial zeta originado es suficientemente elevado.

De acuerdo con la teoría DVLO, la floculación tiene lugar cuando se alcanza el punto isoeléctrico de la suspensión por neutralización de las cargas superficiales de las partículas (Pelton R., 1993). La disminución de la energía repulsiva entre las mismas, permite la actuación de las fuerzas atractivas y, por tanto, la floculación del sistema. Si bien este fenómeno es de gran importancia en los fenómenos de coagulación, tiene menor importancia cuando la desestabilización del sistema coloidal se alcanza por un incremento de las fuerzas atractivas entre las partículas, debido a la formación de puentes, en presencia de polielectrolitos de elevado peso molecular.

El parámetro electrocinético que mejor describe un sistema coloidal es el potencial zeta, calculado, en este trabajo, a partir de la movilidad electroforética de las partículas en suspensión. Con vista a la determinación de la influencia del potencial zeta sobre la floculación en la parte húmeda de la máquina de papel, el estudio electrocinético se lleva a cabo en condiciones semejantes a las de operación de una fábrica de papel.

Previamente al estudio de la influencia de las distintas variables sobre el potencial zeta de las suspensiones de pasta, se llevó a cabo la selección del método de medida mas apropiado. En los experimentos previos, se ha observado que los métodos de

microelectroforesis, si bien son útiles para el estudio de la fracción disuelta y coloidal de la suspensión que se alimenta a la máquina de papel, son menos adecuados para el estudio de la fracción de finos y cargas, debido a que la velocidad electroforética experimental no es representativa de la movilidad real de las partículas en la suspensión de pasta.

Para la caracterización electroforética de la fracción de finos y cargas se han utilizados dos tipos de células electroforéticas basadas en el transporte de materia que se produce al aplicar una diferencia de potencial, entre los extremos de la célula de medida. La célula "EMTA" (Electrophoretic Mass Transport Analyzer) presenta numerosas ventajas con respecto a los otros métodos de medida, por lo que se seleccionó para llevar a cabo este estudio electrocinético.

El potencial zeta de las pastas celulósicas y otras materias primas en suspensión, empleadas en los procesos de fabricación de papel depende de un gran número de variables. En una primera fase de la experimentación se estudia la influencia de las principales variables sobre el potencial zeta: tipo de pasta, grado de refino, consistencia de la suspensión celulósica, pH, conductividad, adición de floculante y presencia de carga, con el fin de seleccionar las variables de mayor influencia. Posteriormente, basado en los resultados de la experimentación anterior, se lleva a cabo un estudio comparativo del comportamiento de los principales agentes que se emplean en la industria papelería, policloruro de aluminio, polietilenimina, poliacrilamida y polielectrolito con grupos de amonio cuaternarios.

5.3.1.- DESCRIPCION DE LOS EQUIPOS EXPERIMENTALES

Los métodos experimentales de medida del potencial zeta más adecuados para el estudio de las suspensiones de pasta se basan en la medida de la velocidad electroforética. Las células electroforéticas más utilizadas son:

- Célula de microelectroforesis.
- Célula de transporte de materia.

Desde el punto de vista de nuestra experimentación, la principal diferencia entre los dos métodos es la fracción a la cual se puede

aplicar la técnica de medida. El equipo de microelectroforesis permite estudiar partículas en suspensión con un tamaño menor a 50 μm , es decir, se aplica a los finos, cargas y material disuelto y coloidal presentes en la suspensión. Dicha medida se considera representativa de lo que ocurre en la suspensión de pasta sin fraccionar, siempre y cuando todas las especies presentes en el sistema se hayan en equilibrio.

En el caso de las células basadas en el transporte de materia que se produce al aplicar a la suspensión un gradiente de potencial conocido, el límite de aplicación depende de la relación entre el diámetro del conducto de migración y el tamaño de los flóculos en suspensión.

Cuando las características del sistema coloidal permiten su aplicación, los métodos de microelectroforesis presentan la ventaja de ser más rápidos y precisos, y los problemas que se pueden presentar por efecto del cambio de temperatura de la muestra, la gasificación en los electrodos o la aparición de un flujo de líquido en contracorriente son despreciables. Sin embargo, en el caso de suspensiones de pasta de papel, se obtienen unos valores experimentales que no siempre se pueden relacionar con la movilidad electroforética real de la suspensión, debido a que la superficie específica de las cargas y de los finos es considerablemente mayor que la de las fibras.

Asimismo, se observa experimentalmente que el aumento del grado de refino produce distintos efectos sobre la movilidad electroforética de la suspensión, en función del método de medida (Strazdins, E., 1972; Jaycock, M.J. y Pearson J.L. 1975). Un aumento del grado de refino produce un incremento del contenido en microfibrillas y de finos de la suspensión, por lo que la red tridimensional formada entre las fibras es mas compacta. Por tanto, la retención mecánica aumenta y la movilidad de las partículas en suspensión disminuye. Sin embargo, el refino también produce una liberación de la hemicelulosa y de la lignina existente en las paredes de las células (Straton R.A. y Swanson J.W., 1981). El material liberado tiene un mayor contenido en grupos aniónicos que la celulosa, por lo que se produce un aumento del potencial zeta de la suspensión y, por tanto, de la velocidad electroforética.

El empleo de métodos basados en el principio de la microelectroforesis para estudiar la influencia del grado de refino sobre el potencial zeta, podrían detectar una influencia positiva, ya que la suspensión tendría que llevarse a una dilución tal que no existan interacciones apreciables entre las partículas. En cambio, en el caso de utilizarse métodos basados en el transporte de materia se detectaría una influencia negativa, al disminuir la movilidad como consecuencia de estas interacciones, ya que se producen efectos debidos a la presencia de fibras y a la retención mecánica además de los efectos puramente electrocinéticos. Por tanto, si bien ambas técnicas son útiles, no siempre se puede considerar que la movilidad electroforética de la fracción de finos, cargas y material disuelto y coloidal representa la movilidad de la suspensión en presencia de fibras. De este modo, en este trabajo se han empleado ambas técnicas de medida en función de la fracción de pasta objeto de estudio.

En la experimentación basada en la microelectroforesis se han utilizado dos equipos comerciales el "Rank Mark II Microelectrophoresis Apparatus" y el "Laser Zee Meter" y en la experimentación basada en el transporte de materia, se ha empleado un equipo de medida con células LR y EMTA. Ambas células han sido diseñadas por el equipo que participa en esta investigación y construidas en el taller mecánico de la Universidad Complutense.

5.3.1.1.- Métodos de microelectroforesis

El equipo Rank Mark II se utilizó para determinar el potencial zeta de la fracción de finos, cargas y material disuelto y coloidal, obtenida mediante el DDJ a partir de una suspensión de pasta de papel. La luz de la malla empleada para el fraccionamiento de la pasta fue de 50 μm con el fin de evitar la obstrucción del tubo capilar. La técnica de medida se basa en la determinación de la velocidad electroforética de las partículas al aplicar una diferencia de potencial constante entre los extremos de la célula. La célula se encuentra sumergida en un baño termostático, que mantiene la muestra a una temperatura de 25 °C. El equipo está dotado de una cámara y de un monitor en lugar del habitual microscopio binocular, con el fin de facilitar las medidas.

La velocidad electroforética se determina a partir del tiempo empleado por las partículas en recorrer una cierta distancia.

El potencial zeta se calcula a partir de la velocidad electroforética utilizando la ecuación de Smoluchowski:

$$\xi = \frac{4\pi\mu u_e}{DE} \quad (5.2)$$

donde:

μ es la viscosidad del líquido en poises (g/cm s).

u_e es la velocidad electroforética en $\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$.

D es la constante dieléctrica del líquido.

E es el gradiente de potencial aplicado en V/cm.

El potencial eléctrico aplicado durante las medidas es de 100 voltios y la distancia entre los electrodos es de 13,6 cm.

El Laser Zee Meter, modelo 501, es un equipo comercial que determina el potencial zeta de las muestras a partir de la velocidad electroforética de las partículas en suspensión, al aplicar una diferencia de potencial entre los dos electrodos de la célula de medida. A partir de la velocidad y de la dirección del movimiento de las partículas se calcula la magnitud y signo de la carga de las muestras.

Antes de realizar las medidas, es necesario considerar el efecto de electroósmosis en el sistema, que se debe al movimiento del fluido bajo la acción del campo eléctrico. El fenómeno de electroósmosis se caracteriza porque el fluido se mueve en una dirección en las proximidades de las paredes de la célula y en dirección contraria en el centro de la célula. Por tanto, entre el plano central y las paredes de la célula, existe una superficie donde el fluido permanece estático, denominada capa estática. Todas las medidas experimentales de la velocidad electroforética deben llevarse a cabo en dicha capa, con el fin de evitar los errores debidos al movimiento del fluido.

La célula de medida es de sílice fundida y tiene una geometría prismática rectangular de 100 mm de largo, 15 mm de ancho y 1.5 mm de profundidad. Los electrodos se encuentran situados en los extremos de la célula a una distancia real de 100 mm, el cátodo está recubierto de paladio y el ánodo es de molibdeno. El equipo Laser Zee Meter 501

permite el enfoque del microscopio en la capa estacionaria, de tal forma que las partículas por encima o por debajo de dicha capa están desenfocadas y, por tanto, no son visibles.

El potencial eléctrico aplicado a partir de la fuente de alimentación puede variar de 0 a 400 voltios, si bien todos los ensayos se realizaron a una diferencia de potencial constante de 100 voltios, obteniéndose un gradiente de potencial en la zona de migración de 10 V/cm.

La migración de la nube de partículas, iluminadas mediante un rayo laser, se observa mediante un microscopio binocular dotado, en el ocular, de una retícula. Entre el objetivo del microscopio y la célula de medida se monta un prisma sobre un galvanómetro. El prisma gira con una velocidad que se puede regular mediante un potenciómetro. El movimiento de la nube de partículas se sigue a través del microscopio, teniendo como referencia las líneas de la retícula, el potenciómetro se ajusta para que la rotación del prisma anule totalmente la velocidad aparente de desplazamiento de las partículas. A partir de la velocidad de rotación del prisma que anula el movimiento aparente de las partículas, se puede determinar la velocidad electroforética de las mismas y, mediante la ecuación de Smoluchowski, su potencial zeta.

5.3.1.2.- Métodos de transporte de materia

La célula LR-CELL utilizada se basa en la desarrollada por Oliver y Sennet en 1965 y en las posteriores modificaciones de Long y Ross (Long and Ross 1965). El plano del diseño de la célula se recoge en el anexo 4. La célula consta de tres partes principales, como puede observarse en la figura 5.3.1.

- **Recipiente principal.** Es una cámara prismática rectangular, por donde se llena la célula con la suspensión, con un volumen de 50 ml. El electrodo de cinc está situado en la cara interna del lateral del recipiente principal frente al tubo de migración.
- **Tubo de migración.** El tubo de migración está unido al recipiente principal por una parte, y por la otra, a la cámara colectora. El tubo presenta dos orificios, situados a una distancia conocida, en los cuales se colocan los electrodos de medida, de

platino, para determinar el gradiente de potencial real al que está sometida la muestra en el tubo de migración.

- **Cámara colectora.** Al aplicar el gradiente de potencial las partículas se desplazan hacia la cámara colectora, que tiene situado en su lateral, frente al tubo de migración, un electrodo de cinc. Es una cámara de sección circular variable de aproximadamente 4 ml de volumen.

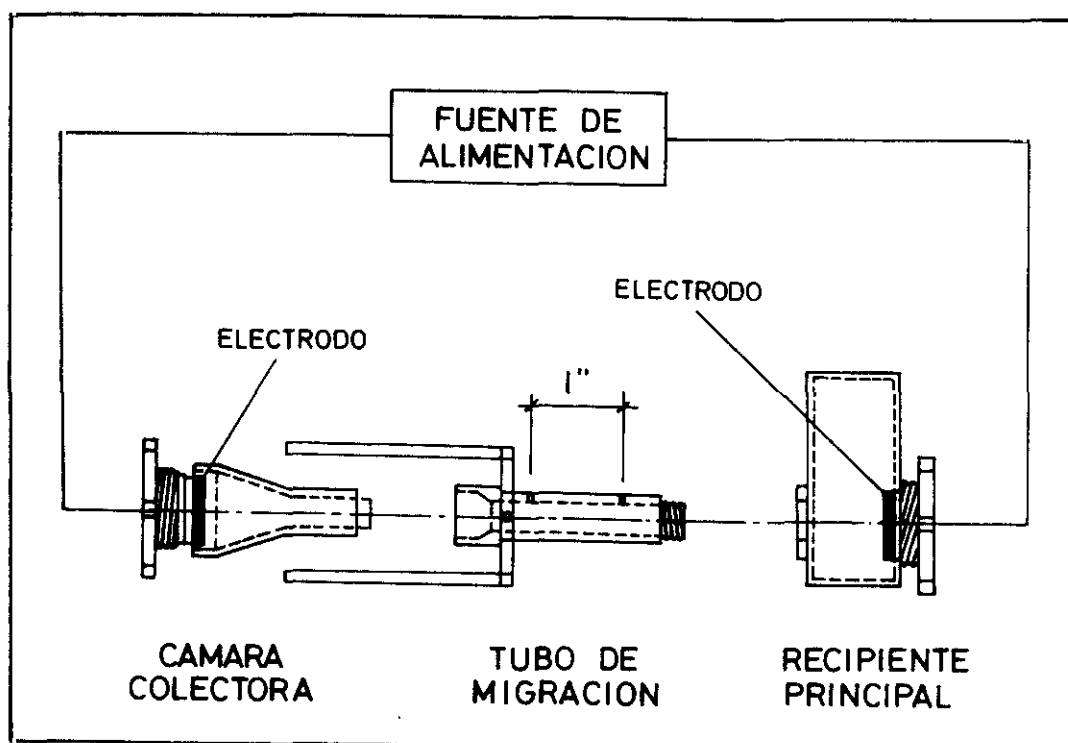


Figura 5.3.1.- Célula LR.

El empleo de cinc como material de los electrodos de descarga tiene como objeto reducir el desprendimiento de gases.

El recipiente principal y el tubo de migración están fabricados en metacrilato mientras que la cámara colectora es de PVC. Los electrodos de cinc están unidos a unos tapones metálicos que permiten el cierre hermético de la célula. Entre el tubo de migración y la cámara colectora se encuentra una compuerta vertical de PVC que permite

aislar el contenido de la cámara colectora y del recipiente principal, una vez transcurrido el tiempo de medida.

El gradiente de potencial real, aplicado a la suspensión, se mide a partir de la diferencia de potencial existente entre los dos electrodos de platino situados en el tubo de migración y de la distancia a la que están situados dichos electrodos.

La célula "EMTA-cell" diseñada es una modificación de la "Electrophoretic Mass Transport Analyzer". El plano de la célula aparece recogido en el anexo 5. Al igual que en el caso anterior, la célula EMTA consta de tres partes, todas ellas de sección circular, figura 5.3.2:

- **Recipiente principal.** Es la cámara de sección circular por donde se llena la célula. Tiene el electrodo de cinc unido, como en el caso anterior, en la cara interna del tapón de cierre metálico. Tiene un volumen aproximado de 150 ml.
- **Tubo de migración.** Comunica el recipiente principal y la cámara colectora de la célula interiormente, por lo que tiene una longitud menor que en el caso anterior. Presenta una compuerta que se acciona desde el exterior mediante un vástago, para aislar el contenido de la cámara colectora cuando se desee.
- **Cámara colectora.** Es un pequeño depósito cilíndrico con una capacidad de 9 ml aproximadamente, cerrado con un tapón metálico en cuyo interior se encuentra unido el electrodo de cinc. La variación de la concentración de la suspensión se determina por diferencia del residuo seco a 105 °C de las muestras antes y después de la medida.

La célula se sitúa sobre un soporte y se conecta a un motor con un reductor y un regulador de velocidad que permite el movimiento rotacional de la célula a la velocidad fijada. Debido a este movimiento, la suspensión se mantiene homogénea a lo largo del experimento y no se produce la sedimentación de las fibras. Tanto la célula como su soporte son de polimetacrilato.

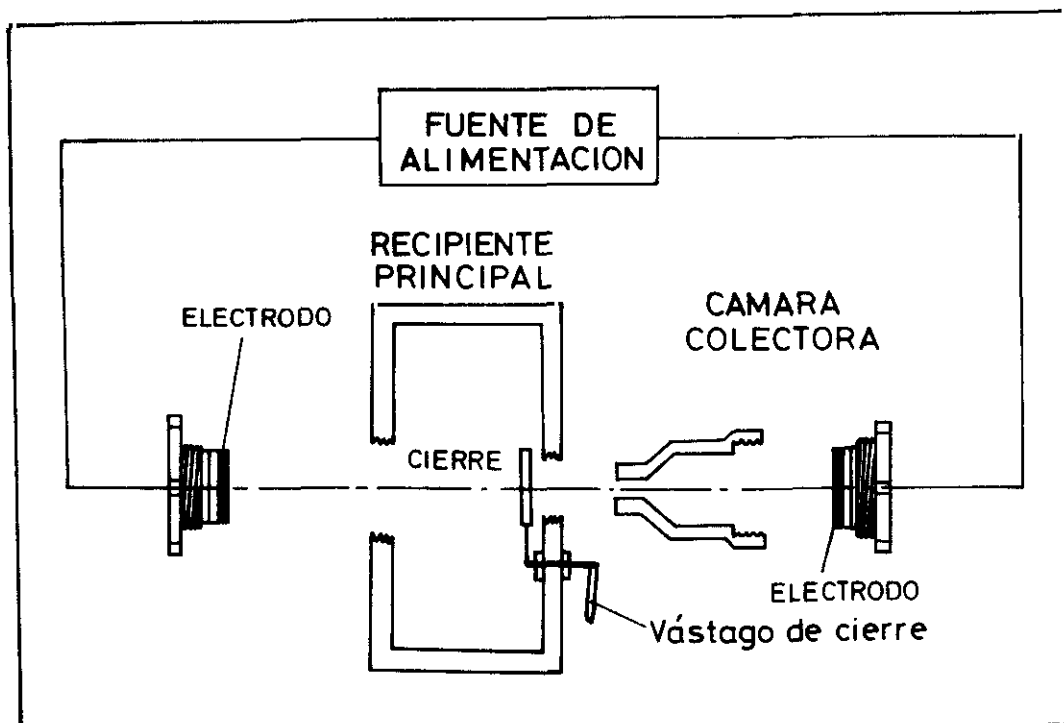


Figura 5.3.2.- Célula EMTA.

Los electrodos de la célula se conectan a una fuente de alimentación Technos Electrónico de 0 a 150 voltios regulable y estabilizada que mantiene un gradiente de potencial constante entre los extremos de la célula electroforética.

La masa de sólidos que se transfiere a la cámara colectora en un cierto tiempo, viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{m_1}{t} = v A M \quad (5.3)$$

donde:

- m_1 : masa de sólidos transferida (g)
- t : tiempo (s)
- v : velocidad de las partículas (cm/s).
- A : área transversal del tubo de migración (cm²).
- M : concentración inicial de sólidos (g/cm³).

Cuando el sólido entra en la cámara desplaza un volumen equivalente de la suspensión. La masa de líquido que abandona la cámara viene dada por:

$$\frac{m_2}{t} = v A M \frac{\rho_m}{\rho_s} \quad (5.4)$$

donde:

ρ_m : densidad del fluido.

ρ_s : densidad de las partículas.

La variación de masa total, en función del tiempo, viene dada por la diferencia entre la masa de sólidos que entra en la célula y la masa de sólidos que salen de ella.

$$\frac{\Delta m}{t} = v A M \frac{\rho_s - \rho_m}{\rho_s} \quad (5.5)$$

A partir de esta ecuación se puede determinar el valor de la velocidad de las partículas:

$$v = \frac{\Delta m}{t A M} \frac{\rho_s}{(\rho_s - \rho_m)} \quad (5.6)$$

La velocidad de las partículas sólidas, v , es por tanto el resultado de la suma de dos componentes: la velocidad electroforética de las partículas hacia la cámara colectora y la velocidad en la dirección opuesta del líquido que sale de la cámara. En condiciones de flujo uniforme:

$$v = E u_e - v_m \quad (5.7)$$

donde:

E : gradiente de potencial ($V \text{ cm}^{-1}$).

u_e : velocidad electroforética ($\text{cm s}^{-1}/V \text{ cm}^{-1}$).

v_m : velocidad del líquido (cm/s).

Despejando la velocidad electroforética, u_e , se obtiene:

$$u_e = \frac{v + v_m}{E} \quad (5.8)$$

Sustituyendo en esta ecuación el valor de la velocidad de las partículas, v , calculado anteriormente, se obtiene la ecuación que relaciona la variación de masa obtenida en la célula y la velocidad electroforética:

$$u_e = \frac{\Delta m}{t} \frac{1}{E A M} \left(\frac{\rho_s}{\rho_s - \rho_m} \right) \left(\frac{1}{1 - \phi} \right) \quad (5.9)$$

Δm : variación de masa en la cámara colectora.

ρ_s : densidad específica del sólido.

ρ_m : densidad específica del medio.

ϕ : fracción de volumen de sólidos (M/ρ_s).

$1/(1-\phi)$: factor de corrección del efecto de contracorriente.

La presencia de la doble capa eléctrica en la pared de la célula aumenta la corriente electroosmótica del líquido, cuando se aplica un gradiente de potencial. La corriente de líquido próxima a las paredes tendrá dirección opuesta a la de las partículas si las paredes y partículas tienen la misma carga. Para contrarrestar el exceso de la presión hidrostática creada en la cámara colectora aparece una contracorriente en el centro de la célula. La corriente de líquido en la célula es proporcional a la velocidad de las partículas. El efecto neto de la corriente electroosmótica de líquido sobre la migración de sólidos es cero, si se integra para todo el área del tubo.

De este modo, si se considera despreciable el efecto de electroósmosis se obtiene la ecuación simplificada:

$$\Delta m = MEtAu_e \quad (5.10)$$

Δm : cantidad de sólidos transportados (g).

M : concentración de sólidos (g/ml).

E : gradiente de potencial (V/cm).

A : sección transversal del tubo de migración (cm²).

t : tiempo de medida (s).

u_e : movilidad electroforética (cm s⁻¹/V cm⁻¹).

El valor del gradiente de potencial, E , se calcula dependiendo del tipo de célula empleado. En el caso de la LR-cell viene dado por el cociente entre la diferencia de potencial existente entre los dos electrodos de platino y la distancia entre dichos electrodos. En el

caso de la EMTA-cell, como no se puede medir la diferencia de potencial entre dos puntos del tubo de migración, ya que se encuentra en el interior de la célula, el gradiente de potencial se calcula a partir de la intensidad, mediante la ecuación:

$$E = \frac{I}{A \lambda} \quad (5.11)$$

donde;

I: intensidad que pasa a través de la célula (A).

A: área de la sección transversal del tubo de migración (0.283 cm²).

λ : conductividad de la suspensión ($\mu\text{S/cm}$).

Al igual que en el caso anterior, una vez obtenido el valor de la velocidad electroforética se determina el potencial zeta de las muestras a través de la ecuación de Smoluchowski.

En todos los casos hay que evitar la presencia de burbujas de aire en el interior de las células de medida, ya que se obtendrían resultados erróneos.

Asimismo, el paso de la corriente eléctrica a través de la muestra produce calor, lo que puede dar origen a corrientes de convección, produciendo irregularidades en el transporte de materia, así como una elevación de la temperatura. Otros errores experimentales se deben al tipo de muestra analizada, el entrecruzamiento mecánico de las fibras y los flóculos formados dificultan la movilidad de las partículas alterando los resultados obtenidos.

De este modo, se considera que los resultados experimentales obtenidos, si bien son representativos de los fenómenos electrocinéticos y mecánicos que tienen lugar en el sistema coloidal objeto de estudio, no pueden considerarse como valores absolutos del potencial zeta, que sólo podrían determinarse en condiciones muy diferentes de las que tienen lugar en la fabricación del papel.

5.3.2.- SELECCION DEL METODO DE MEDIDA

Como se ha puesto de manifiesto en la revisión de los métodos de medida electrocinética, cada uno de ellos presenta ciertas ventajas y,

a su vez, ciertas limitaciones en función de las características del sistema disperso a estudiar.

Por ello, se ha llevado a cabo un estudio experimental comparativo, que ponga de manifiesto la adecuación de cada método para la caracterización de los fenómenos relacionados con la influencia del grado de refino, la consistencia, la adición de cargas y la presencia de floculante.

Los ensayos se llevaron a cabo con pasta de eucalipto. Una vez desintegrada y refinada la pasta, se ajustó el pH de la suspensión a 7 y la conductividad a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La carga utilizada fue carbonato cálcico en polvo y el floculante policloruro de aluminio.

Para determinar la influencia de los efectos principales y de las posibles interacciones se ha llevado a cabo un diseño factorial de cuatro variables a dos niveles cada una, de acuerdo con las condiciones de la tabla 5.3.1. El número de experimentos ha realizar, para cada técnica de medida es de dieciseis, tal y como se representa en la tabla 5.3.2.

Tabla 5.3.1.- Condiciones del diseño de experimentos.

Variables	Niveles	
	-	+
Consistencia (A)	0,15%	0.30%
Grado de refino (B)	36°SR	56°SR
Carga (C)	0%	15% CaCO_3
Floculante (D)	0%	7.5% PCA

* % sobre fibra seca

Tabla 5.3.2.- Desarrollo del diseño de experimentos.

Experimento	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Una vez preparada la pasta, de acuerdo con las condiciones de cada experimento, se llevó a cabo la determinación de la velocidad electroforética y del potencial zeta mediante el equipo de microelectroforesis Rank Mark II y mediante las células de transporte de materia LR-cell y EMTA-cell.

Para el estudio de microelectroforesis la suspensión de pasta se homogeneiza en el DDJ (Dynamic Drainage Jar) y se fracciona utilizando una malla de 50 μm de luz, con el fin de obtener la fracción de finos, cargas y materia disuelta y coloidal de tamaño menor de 50 μm , para cumplir las especificaciones del equipo. Con la muestra obtenida se llena la célula de medida y se procede a la determinación del tiempo necesario para que una partícula, seleccionada al azar, recorra una distancia de 100 μm , cuando entre los extremos de la célula se aplica una diferencia de potencial de 100 voltios. El tiempo se calcula como el tiempo medio de 30 medidas, eligiendo en cada caso partículas al azar de diferente tamaño y cambiando la polaridad de los electrodos cada cierto número de medidas. A partir del tiempo medio y de la distancia recorrida por las partículas se determina la velocidad media

de las mismas, v.

El gradiente de potencial se calcula como el cociente entre el campo aplicado, 100 V y la distancia real entre los electrodos que, en este caso, es de 13.6 cm.

A partir de la velocidad media y del gradiente de potencial se puede calcular la velocidad electroforética de las partículas y, por medio de la ecuación de Smoluchowski, el potencial zeta de las muestras.

La tabla 5.3.3 resume los datos experimentales obtenidos, así como la velocidad media de las partículas, la velocidad electroforética y el potencial zeta de la suspensión.

Tabla 5.3.3.- Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para la célula de microelectroforesis

Exp	Tiempo (s)	v ($\mu\text{m/s}$)	u_e ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (mv)
1	12,05	8,3	1,12	-14,44
2	7,86	12,72	1,73	-22,15
3	8,03	12,45	1,69	-21,68
4	9,23	10,83	1,47	-17,54
5	7,57	13,21	1,80	-22,51
6	6,87	14,55	1,97	-25,32
7	7,45	13,42	1,82	-23,37
8	7,45	13,42	1,82	-23,37
9	9,11	10,98	1,49	-19,11
10	7,18	13,93	1,89	-24,42
11	11,43	8,75	1,19	-15,13
12	15,36	6,51	0,88	-11,34
13	5,62	17,69	2,42	,30,97
14	10,33	9,68	1,31	-16,80
15	7,53	13,28	1,81	-23,51
16	12,18	8,21	1,12	-14,28

Con el fin de calcular el efecto de las variables principales y de sus interacciones se lleva a cabo el estudio estadístico de los resultados obtenidos. La respuesta considerada en el diseño de experimentos es el valor del potencial zeta calculado a partir de los datos experimentales. En la tabla 5.3.4 se representan los efectos estimados para cada variable y para las interacciones de dos variables. El error de los efectos estimados se determina a partir del error total, calculado a partir de los efectos de las interacciones de tres y cuatro variables, las cuáles se consideran que no influyen en el proceso.

Tabla 5.3.4.- Efectos estimados a partir de los resultados del diseño de experimentos para la célula de microelectroforesis.

Efecto	Valor estimado
Media	-20,37 +/- 1,03
A (Consistencia)	1,95 +/- 2,06
B (Refino)	3,17 +/- 2,06
C (Carga)	-4,28 +/- 2,06
D (Floculante)	1,84 +/- 2,06
AB	2,36 +/- 2,06
AC	3,20 +/- 2,06
AD	3,54 +/- 2,06
BC	-0,41 +/- 2,06
BD	3,56 +/- 2,06
CD	0,41 +/- 2,06

Para determinar los efectos, tanto principales como interacciones, que deben tenerse en cuenta en el modelo matemático que represente el proceso, se realiza el análisis de varianza de los datos experimentales. En la tabla 5.3.5 se recogen, respectivamente, el efecto, el grado de libertad, el valor de la distribución F y la probabilidad, que representa el área que queda bajo la curva de distribución F, desde un determinado valor de F a infinito.

Tabla 5.3.5.- Análisis de varianza del diseño
de experimentos para la célula de microelectroforesis.

Efecto	Grados de libertad	F	P
A (Consistencia)	1	0,89	0,398
B (Refino)	1	2,36	0,185
C (Carga)	1	4,29	0,093
D (Floculante)	1	0,79	0,423
AB	1	1,31	0,304
AC	1	2,40	0,182
AD	1	2,96	0,147
BC	1	0,04	0,853
BD	1	2,97	0,145
CD	1	0,04	0,852
Error	5	--	--

Se observa que la única variable con una probabilidad superior al 90% de que el efecto observado se deba al hecho de pasar del nivel inferior al superior, y no al azar, es la presencia de carga en la suspensión.

Los estudios del análisis de los residuos es satisfactorio en todos los casos. El modelo de regresión obtenido para el ajuste de los datos experimentales presenta un coeficiente de correlación de 0,78 y viene dado por las ecuaciones:

$$\xi = -20,38 - 2.14 C \quad (5.12)$$

$$u_e = 1.59 + 0.16 C \quad (5.13)$$

La determinación de la velocidad electroforética mediante el método de transporte de materia se lleva a cabo sobre las suspensiones de pasta sin fraccionar. Los experimentos realizados corresponden al mismo diseño de experimentos detallado en el caso anterior (tabla 5.3.2).

Una vez preparada la pasta, con las características requeridas para cada experimento, se homogeneiza la suspensión con un agitador de hélice de contornos redondeados, para evitar el corte de las fibras y con la muestra así preparada se llena la célula electroforética. Los ensayos previos en blanco, es decir, realizados sin pasar corriente, demostraron que el procedimiento de llenado más adecuado, es el de llenado por el recipiente principal.

Los ensayos realizados con la célula LR-cell presentaron problemas de sedimentación de la suspensión en todos los casos, por lo que la utilización de dicha célula se descartó desde un primer momento. De este modo los experimentos basados en la transferencia de materia se llevaron a cabo con la célula EMTA.

Una vez que la célula EMTA se ha llenado, se coloca en el soporte y se hace girar a 20 r.p.m. para evitar la sedimentación de la muestra. Posteriormente, los electrodos de cinc se conectan a la fuente de alimentación y se toma el valor de la intensidad de corriente inicial (I_0) que pasa a través de la célula, para calcular el gradiente de potencial (E). Transcurrido el tiempo de medida, se cierra la compuerta que separa el recipiente principal de la cámara colectora para aislar su contenido y se desconecta la célula.

El contenido de la cámara colectora se vacía en una cápsula de porcelana, para determinar el residuo seco a 105 °C, con el fin de calcular la transferencia de materia producida durante el tiempo de medida. Los experimentos se triplican en todos los casos y se calcula el valor medio obtenido, con el fin de disminuir el error experimental.

Antes de proceder a la realización del diseño de experimentos se llevó a cabo la optimación de la diferencia de potencial aplicado a la célula y del tiempo de medida. La optimación se realizó con el fin de obtener una variación de la consistencia de la pasta, en la cámara colectora, apreciable y unos efectos secundarios mínimos.

Si la muestra se somete a un tiempo de medida prolongado se produce una mayor variación de la consistencia en la cámara colectora, pero los efectos secundarios producidos afectan a los resultados obtenidos. Asimismo, un potencial elevado también causa una mayor migración de la partículas, pero produce un aumento de la temperatura

y, por tanto, de la viscosidad y de la conductividad de la suspensión de la pasta.

Los ensayos de optimación se llevaron a cabo con una pasta de fibra de eucalipto, con un grado de refino de 36 °SR y una consistencia de 0,4%. El pH de las muestras se ajustó a 7 y la conductividad a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La temperatura inicial en todos los casos fue de 16,5 °C. Los resultados experimentales obtenidos, en función del potencial aplicado a la célula electroforética y del tiempo de medida, se recogen en la tabla 5.3.6.

Tabla 5.3.6.- Resultados experimentales de la optimación de las condiciones de operación de la célula EMTA.

Exp	V (v)	t (min.)	T_i (°C)	$T_f - T_o$	$C_f - C_o$
1	150	5	38	21.5	0.2
2	105	5	29	12.5	0.02
3	100	4	25.5	9	0.07
4	100	3	22.5	6	0.02
5	100	2	23.5	23.5	0
6	75	5	25	8.5	0.06

De acuerdo con los resultados obtenidos las condiciones óptimas de operación se fijan para:

$$V = 100 \text{ V}$$

$$t = 4 \text{ min.}$$

Una vez fijadas las condiciones de operación de la célula EMTA se llevan a cabo los dieciseis experimentos correspondientes al diseño factorial anteriormente propuesto (tabla 5.3.2).

La velocidad electroforética se calcula a partir de la transferencia de materia producida al aplicar una diferencia de potencial de 100 voltios, entre los electrodos de la célula EMTA, durante cuatro minutos. Posteriormente, se calcula el valor del potencial zeta a través de la ecuación de Smoluchowski. Los resultados

experimentales obtenidos para la velocidad electroforética y el potencial zeta se representan en la tabla 5.3.7.

Tabla 5.3.7.- Resultados del diseño experimental mediante el método de transporte de materia.

Exp	$u_e (\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1})$	$\xi (\text{mV})$
1	6,06	-77,61
2	6,39	-81,82
3	5,69	-72,77
4	5,83	-74,63
5	5,39	-67,80
6	5,58	-71,41
7	4,68	-59,92
8	3,59	-45,97
9	4,14	-52,98
10	5,24	-67,12
11	3,89	-49,89
12	4,32	-55,32
13	3,85	-49,32
14	3,51	-44,94
15	3,73	-47,75
16	3,23	-41,36

El estudio estadístico de los datos obtenidos experimentalmente permite calcular el efecto de las interacciones principales y de las interacciones de dos variables (tabla 5.3.8). El error de los efectos se calcula nuevamente, a partir del error total, al considerar despreciables las interacciones de tres y cuatro variables. La respuesta analizada en el diseño factorial ha sido el potencial zeta de las suspensiones de pasta.

Las condiciones de operación de la célula son de una diferencia de potencial de 100 voltios entre los electrodos de descarga y un tiempo de medida de 4 minutos. El conjunto de experimentos realizados se resumen en la tabla 5.3.10.

Tabla 5.3.10.-Resumen de los experimentos realizados en función de las características de las pastas.

Experimento	C ₀ (%)	Conductividad (μ S/cm)	pH	Carga(%)	PCA (%)
1	0,15	2000 (NaCl)	4	--	--
2	0,15	2000 (NaCl)	5	--	--
3	0,15	2000 (NaCl)	7	--	--
4	0,15	2000 (NaCl)	10	--	--
5	0,30	2000 (NaCl)	4	--	--
6	0,30	2000 (NaCl)	5	--	--
7	0,30	2000 (NaCl)	7	--	--
8	0,30	2000 (NaCl)	10	--	--
9	0,15	300 (NaCl)	7	--	--
10	0,15	1200 (NaCl)	7	--	--
11	0,15	2000 (NaCl)	7	--	--
12	0,15	5000 (NaCl)	7	--	--
13	0,15	8500 (NaCl)	6	--	--
14	0,15	15600 (NaCl)	6	--	--
15	0,15	2000 (NaCl)	7	--	--
16	0,15	2000 (NaCl)	7	5	--
17	0,15	2000 (NaCl)	7	15	--
18	0,15	2000 (NaCl)	7	25	--
18	0,15	2000 (NaCl)	7	--	--
20	0,15	2000 (NaCl)	7	--	5
21	0,15	2000 (NaCl)	7	--	7,5
22	0,15	2000 (NaCl)	7	--	15

Las suspensiones de pasta de papel desarrollan una carga eléctrica superficial debido, principalmente, a la disociación de los grupos ácidos y a la presencia de polianiones en disolución. La presencia de estos grupos confiere a las muestras un carácter electronegativo, cuya magnitud depende del pH del medio. De este modo, a pH ácidos las suspensiones pueden llegar a alcanzar el punto isoeléctrico, mientras que en medio básico el carácter electronegativo es muy acusado.

La influencia del pH del medio, sobre la movilidad electroforética y sobre el potencial zeta de las suspensiones, se estudia para consistencias de 0,15% y 0,30%. Los ensayos realizados corresponden a los experimentos del 1 al 8 de la tabla 5.3.10. Todos los experimentos se han triplicado y los valores recogidos en la tabla 5.3.11 corresponden a la media de los datos obtenidos.

Tabla 5.3.11.- Resultados de los experimentos 1-8.

Experimento	u_e ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)	ξ (mv)
1	1,75	- 22,40
2	2,50	- 32,03
3	4,39	- 56,24
4	5,46	- 69,93
5	0,91	- 11,76
6	2,02	- 25,91
7	3,54	- 45,30
8	4,19	- 53,62

La representación gráfica del potencial zeta frente al pH se recoge en la figura 5.3.1, para una consistencia de 0,15 y de 0,3%.

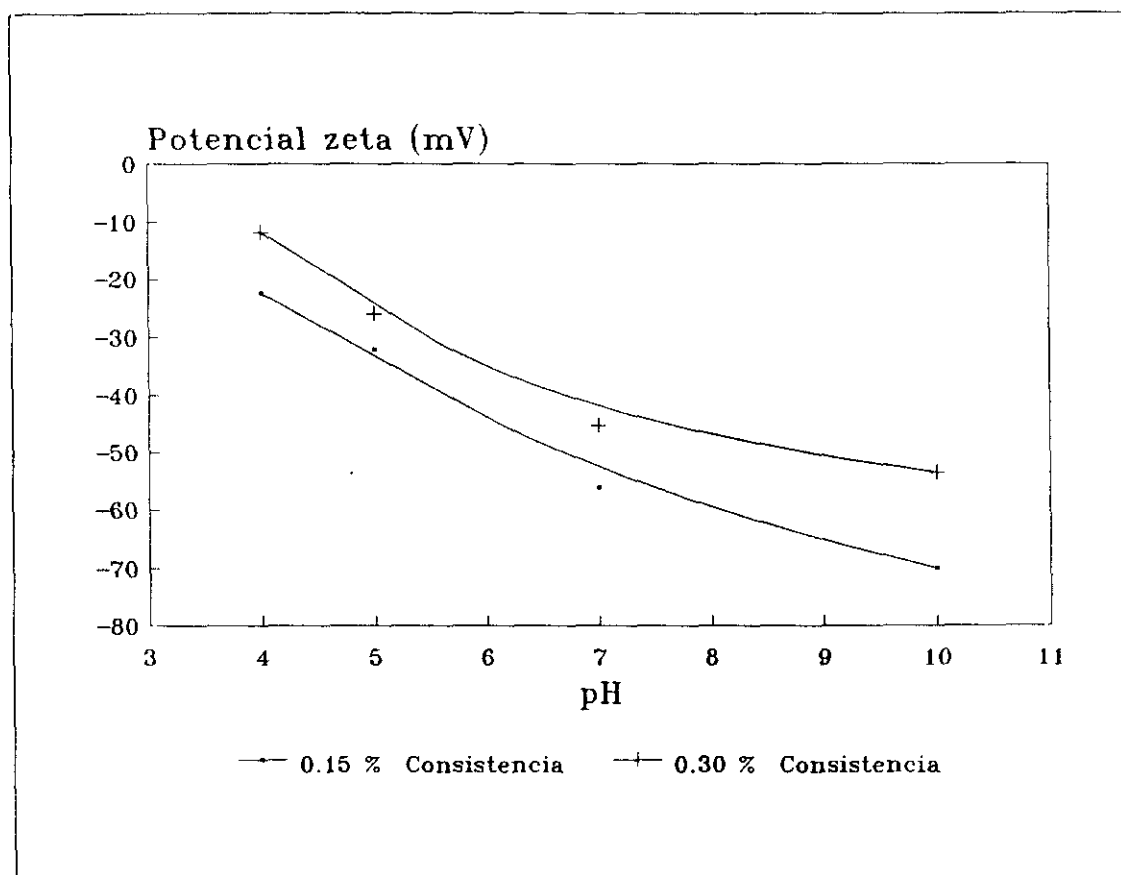


Figura 5.3.3.- Variación del potencial zeta con el pH.

Se observa que el aumento del pH de 4 a 10, produce un incremento del potencial zeta de aproximadamente el 75%. El aumento del pH favorece la disociación de los grupos ácidos, de tal forma, que aumenta la carga superficial de las fibras, cargas y finos. Esto hace que se incremente la repulsión entre las partículas, dando lugar a suspensiones más estables, por lo que el consumo de floculantes catiónicos requeridos para producir la coagulación del sistema aumenta considerablemente.

También se observa que la velocidad electroforética de las suspensiones de mayor consistencia es menor. Esto es debido a la existencia de un mayor número de fibras en la suspensión, produciéndose un mayor entrecruzamiento entre ellas, formando redes tridimensionales mas voluminosas, que dificultan su desplazamiento. De este modo, la migración de las fibras se ve entorpecida debido a la floculación mecánica de la suspensión.

El estudio de la influencia de la concentración salina sobre el potencial zeta se lleva a cabo de acuerdo con los experimentos 9-14 de la tabla 5.3.10. La conductividad se varía utilizando cloruro sódico como sal. El amplio intervalo de conductividad estudiado cubre la mayor parte de las condiciones reales de operación, incluso en el caso de plantas con un sistema de aguas de proceso muy cerrado. Los resultados obtenidos de velocidad electroforética y potencial zeta, que son el resultado medio de tres medidas experimentales, se resumen en la tabla 5.3.12.

Tabla 5.3.12.- Resultados de los experimentos 9-14.

Experimento	u_e ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)	ξ (mv)
9	3,30	- 42,2
10	5,98	- 76,6
11	4,45	- 56,9
12	2,77	- 35,4
13	3,69	- 47,2
14	3,56	- 45,6

La figura 5.3.2 representa la variación del potencial zeta en función de la conductividad de las muestras. Se observa que si bien inicialmente se produce un aumento del potencial zeta, al pasar de una conductividad de 300 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, posteriormente un aumento de la conductividad produce una disminución del mismo, obteniéndose un mínimo para 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para concentraciones salinas más elevadas el potencial zeta es de aproximadamente 45 mV, permaneciendo prácticamente constante en el rango de 5 a 9 g/l de cloruro sódico.

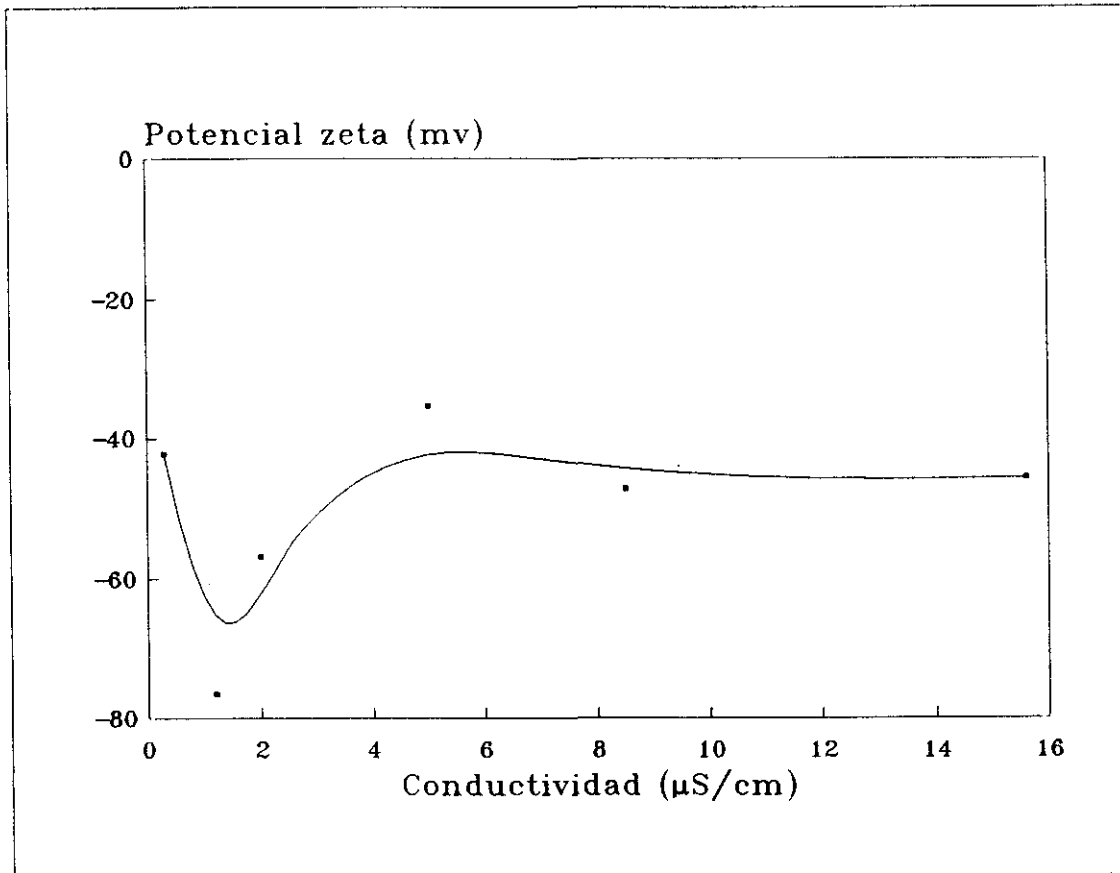


Figura 5.3.4.- Variación del potencial zeta en función de la conductividad.

De acuerdo con la teoría de la floculación, un incremento de la concentración salina produce la disminución del espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica y, por tanto, del potencial zeta de la suspensión, debido a la neutralización de las cargas superficiales existentes. Los datos experimentales concuerdan con dicha teoría excepto en el caso extremo de muy bajas conductividades.

La adición de carga en las suspensiones de pasta de papel está relacionada con los fenómenos de retención en la parte húmeda de la máquina de papel. Las cargas se utilizan bien debido a razones económicas, ya que la mayoría de las cargas son normalmente más baratas que la celulosa, o bien para mejorar alguna de las propiedades ópticas del producto final. En este último caso las cargas se denominan pigmentos y suelen ser más caras que la celulosa. A escala industrial se suele trabajar aproximadamente con un 15% de carga sobre fibra seca, para el caso de papel de copia, si bien dicho valor depende fundamentalmente del tipo de producto final fabricado. Con el objeto

de estudiar la influencia de la adición de carga sobre los fenómenos electrocinéticos de una suspensión de papel, se han llevado a cabo los experimentos 15-18, de la tabla 5.3.10.

Los resultados experimentales obtenidos de los valores medios de movilidad y de potencial zeta para suspensiones con distinta concentración de carga se recogen en la tabla 5.3.13.

Tabla 5.3.13.- Resultados de los experimentos 15-18.

Experimento	u_0 ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)	ξ (mv)
15	4,91	- 61,4
16	4,65	- 59,5
17	4,39	- 56,2
18	4,01	- 51,3

La representación gráfica de los valores medios obtenidos para el potencial zeta, en función de la concentración de carga, se representa en la figura 5.3.3.

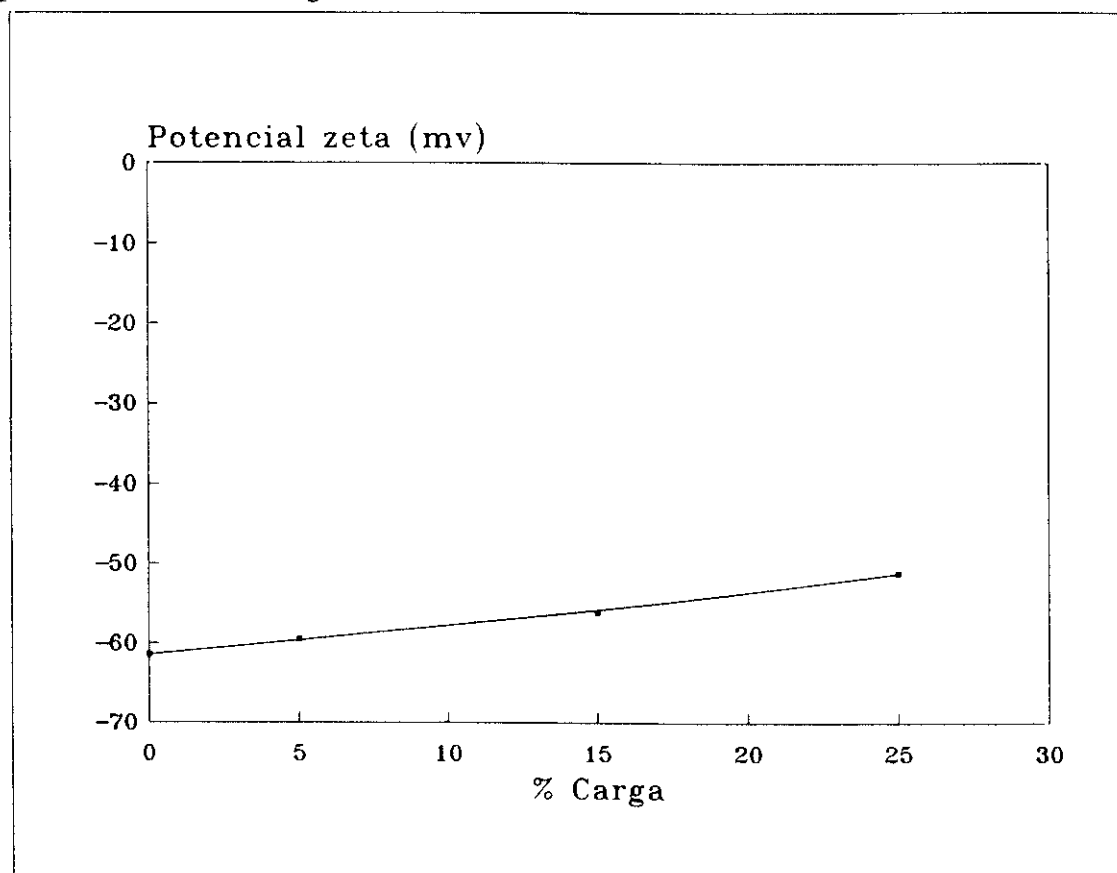


Figura 5.3.5.- Variación del potencial zeta en función de la carga.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto que al aumentar la carga disminuye el potencial zeta. Esto ocurre porque las fibras y finos cargados negativamente, se rodean de los iones Ca^{2+} procedentes de la fracción del carbonato cálcico disuelta en la disolución acuosa. La disminución del espesor de la doble capa eléctrica hace disminuir el potencial zeta de las muestras, que es el efecto observado experimentalmente.

Para estudiar la influencia del policloruro de aluminio se siguió el mismo procedimiento que en los casos anteriores. La tabla 5.3.14 representa los valores de la movilidad y del potencial zeta obtenido en los experimentos 19-22 de la tabla 5.3.10.

Tabla 5.3.14.- Resultados de los experimentos 19-22.

Experimento	u_e ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)	ξ (mv)
19	4,95	- 63,4
20	4,69	- 60,0
21	4,25	- 54,4
22	3,25	- 41,6

La variación del potencial zeta en función de la dosis de policloruro de aluminio se representa en la figura 5.3.4.

Los resultados experimentales obtenidos muestran, como cabía esperar, que el aumento de la dosis de floculante disminuye el potencial zeta. Como ya se ha indicado, el policloruro de aluminio en disolución acuosa forma un catión de elevada carga positiva que interacciona con las fibras, con las cargas y finos, y con la materia coloidal presente en las pastas. De este modo, se produce la neutralización de la carga superficial de las partículas y por tanto la coagulación de las muestras. Un exceso de PCA podría causar un cambio en la carga del sistema y una nueva redispersión del mismo.

Para estudiar el comportamiento electrocinético en función del tipo de fibras, se llevó a cabo, previamente, la validación del método de medida utilizando una mezcla de pasta de fibras de eucalipto y pino

70/30%. Al aumentar la longitud media de las fibras, se incrementa la tendencia a la floculación mecánica y a la formación de redes tridimensionales estables. Los flóculos formados en este caso son más voluminosos que en las pastas de fibra corta de forma que pueden llegar a obstruir el tubo de migración y a interferir en las medidas.

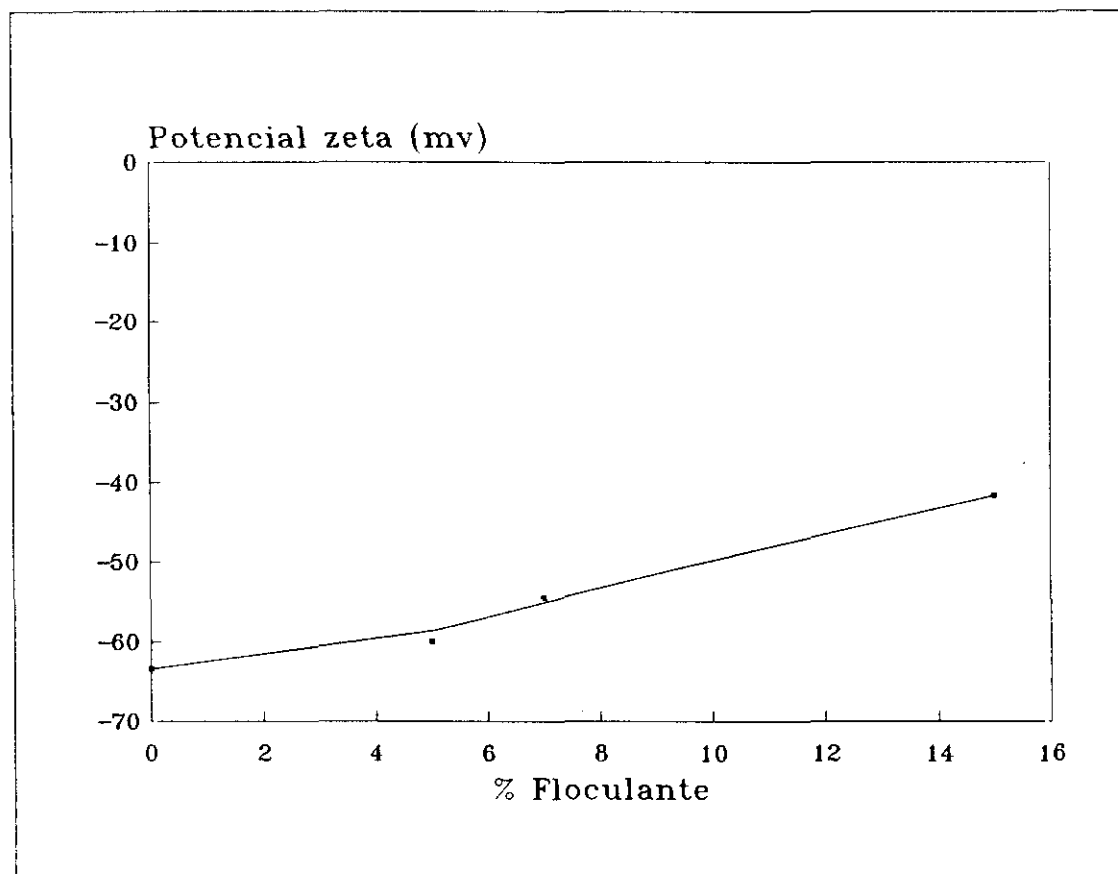


Figura 5.3.6.- Variación del potencial zeta en función de la dosis de floculante.

La floculación de suspensiones fibrosas presenta una concentración crítica por encima de la cual las fibras no pueden moverse libremente (Jaquelin, 1991):

$$C = \frac{3}{2 r^2} \quad (5.16)$$

donde r es la relación longitud/diámetro de las fibras. Cuanto mayor sea r , es decir, para fibras largas, más pequeña es la concentración crítica, produciéndose la aglomeración de las fibras incluso para bajas consistencias, disminuyendo mucho su movilidad electroforética.

Para estudiar la posible aplicación de la célula EMTA a los estudios electrocinéticos de suspensiones de mezcla eucalipto/pino y suspensiones de pasta de pino se realizó el diseño de experimentos especificado en la tabla 5.3.2. Las variables estudiadas, al igual que en los casos anteriores, fueron: consistencia (0,15-0,3%), grado de refino (36-56 °SR), carga (0-15% carbonato cálcico) y floculante (0-7,5% policloruro de aluminio). Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la tabla 5.3.15.

Tabla 5.3.15.- Resultados del diseño experimental para suspensiones de pasta eucalipto/pino.

Exp.	u_e ($\mu\text{m/s}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (mV)
1	3.90	- 50,05
2	2.09	- 26,62
3	6.62	- 84,74
4	2.13	- 27,26
5	4.69	- 60.03
6	4.73	- 60.54
7	2.84	- 36.35
8	5.22	- 66.82
9	8.13	-104.06
10	2.53	-32.38
11	6.05	-77.44
12	2.53	-32.39
13	9.95	- 99.96
14	0.71	- 9,09
15	9.07	-116.10
16	4.14	-52.99

Como en los casos anteriores, a partir del análisis de los valores del potencial zeta, se estiman los efectos de cada variable, así como de las interacciones de dos variables, considerando el potencial zeta como la respuesta del sistema. Los datos obtenidos se representan en la tabla 5.3.16.

Tabla 5.3.16.- Estimación de los efectos para la suspensión eucalipto/pino.

Efecto	Valor estimado
Media	58,55 +/- 6,45
A (Consistencia)	- 40,07 +/- 12,90
B (Refino)	6,41 +/- 12,90
C (Carga)	8,36 +/- 12,90
D (Floculante)	14,0 +/- 12,90
AB	6,29 +/- 12,90
AC	9,33 +/- 12,90
AD	- 27,59 +/- 12,90
BC	4,24 +/- 12,90
BD	1,94 +/- 12,90
CD	- 0,4 +/- 12,90

Se observa que el efecto que más influye sobre la velocidad electroforética, en este caso, es la consistencia. El estudio del análisis de varianza, recogido en la tabla 5.3.17, muestra que sólo la consistencia y la interacción consistencia-floculante tienen influencia sobre el potencial zeta de las suspensiones de mezcla de pastas determinado con la célula EMTA.

El análisis de los residuos es satisfactorio. El modelo matemático que permite predecir los valores de la velocidad electroforética y del potencial zeta se representa en las ecuaciones 5.3.18 y 5.3.19, respectivamente.

$$u_e = 4,57 - 1,56A - 1,08AD \quad (5.17)$$

$$\xi = 58,55 - 20,04A - 13,79AD \quad (5.18)$$

Los datos experimentales muestran que, en este caso, los flóculos formados por entrecruzamiento de las fibras interfieren en las medidas electrocinéticas, no siendo posible la medida directa de estas suspensiones en la célula EMTA.

Tabla 5.3.17.- Análisis de varianza del diseño experimental para la pasta eucalipto/pino.

Efecto	Grados de libertad	F	P
A	1	9,65	0,0267
B	1	0,25	0,6450
C	1	0,42	0,5521
D	1	1,18	0,3275
AB	1	0,24	0,6516
AC	1	0,52	0,5095
AD	1	4,57	0,0855
BC	1	0,11	0,7593
BD	1	0,02	0,8880
CD	1	0,00	0,9767
Error	5	---	---
Total	15	---	---

Los ensayos llevados a cabo para pastas de fibra larga, ponen de manifiesto que la única variable que afecta al sistema es la consistencia.

En el caso de suspensiones de fibra corta con una consistencia menor a 0.5% es posible llevar a cabo el análisis directo de la pasta utilizando la célula EMTA. Sin embargo, en presencia de fibras largas, el entrecruzamiento mecánico de las fibras y los flóculos formados son tan grandes, que producen el taponamiento del tubo de migración e interfieren en las medidas. Por esta razón, el estudio de las

suspensiones de mezcla de pasta de eucalipto y pino se llevó a cabo sobre la fracción obtenida de la filtración de las muestras en el DDJ, con una malla de 1,5 mm de luz.

5.3.4.- EFECTO DEL TIPO DE FLOCULANTE

La estabilidad de los coloides, como ya se ha detallado, está determinada por el balance de fuerzas repulsivas y atractivas a que están sometidas las partículas en suspensión.

Si la estabilidad del sistema se debe a la carga superficial de las partículas, la fuerza de repulsión depende del grado de solapamiento de las dobles capas eléctricas y puede ser alterada modificando la fuerza iónica del medio o cambiando el potencial superficial de las partículas. El aumento de la fuerza iónica del medio, reduce el espesor de la capa difusa de la doble capa eléctrica, disminuye el potencial zeta de la suspensión y, una vez superada la concentración crítica de coagulación, produce la floculación de la suspensión. Así mismo, la floculación también se puede producir por un aumento de las fuerzas atractivas entre las partículas, debido a la formación de puentes con los polímeros de elevado peso molecular.

Cuando la floculación se produce por una alteración de las fuerzas repulsivas, el potencial zeta de las muestras, que representa la magnitud de la interacción repulsiva entre las partículas, tiene un papel fundamental para el estudio de la evolución del proceso de floculación. En el caso de que se desarrollen mecanismos de floculación por incremento de las fuerzas atractivas, la floculación no ocurre necesariamente en el punto isoeléctrico de la suspensión y, por tanto, la evolución del potencial zeta no es tan significativa.

Desde un punto de vista práctico, los agentes floculantes no actúan mediante mecanismos de floculación puros, y por tanto, el estudio de la evolución del potencial zeta es siempre importante, aunque en los procesos en los que no predominan las interacciones electrostáticas es necesario completar dicho estudio con otras técnicas de medida, como por ejemplo con los estudios realizados de la evolución del tamaño de partícula en función de la dosis de floculante. De este modo, se observa que los estudios realizados en este trabajo son complementarios.

El objetivo del estudio electrocinético realizado es conocer la influencia de los distintos tipos de agentes floculantes sobre el comportamiento electrocinético de las suspensiones de pasta de papel y la influencia de la concentración salina sobre la interacción de los floculantes con las distintas fracciones de la pasta, para poder llegar a determinar los mecanismos de floculación predominantes en cada caso.

5.3.4.1.- INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS TIPOS DE FLOCULANTES

El estudio electrocinético de la floculación química se llevó a cabo para una suspensión de pasta eucalipto/pino de consistencia 1%. El pH se fijó en todos los casos en 9 y la conductividad en 2 mS/cm. La fracción de pasta analizada es la obtenida en el filtrado en el DDJ a través de una malla de luz de 1,5 mm. Las variables estudiadas fueron: el grado de refino, la presencia de carga y la presencia de floculante. La carga utilizada, al igual que en los experimentos realizados con el PSA, fue carbonato cálcico en dispersión. La influencia del floculante se estudió para la polietilenimina, el Bubond, la poliacrilamida y el policloruro de aluminio.

El planteamiento experimental se llevó a cabo mediante un diseño de experimentos de tres variables, para cada uno de los floculantes, de tal modo que los experimentos en ausencia de floculante son comunes a los cuatro diseños. Con el fin de determinar si el modelo es lineal se realizaron en cada caso los puntos centrales del diseño. Las variables estudiadas se representan en la tabla 5.3.18.

Tabla 5.3.18.- Condiciones de los diseños de experimentos.

Variables	Niveles	
	-	+
Grado de refino (A)	36 °SR	56 °SR
Carga (B)	0%	15%
Floculante (C)		
Polietilenimina	0%	0,2% PEI
Bubond	0%	0,1% Bubond
Poliacrilamida	0%	0,05% PAM
Policloruro de aluminio	0%	0,25% PCA

% sobre fibra seca

En la tabla 5.3.19 se detallan los experimentos a realizar para cada tipo de floculante.

Tabla 5.3.19.- Diseño de experimentos 2^3 con puntos centrales

Exp	Refino	Carga	Floculante
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio electrocinético de la polietilenimina se resumen en la tabla 5.3.20.

Tabla 5.3.20.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para la polietilenimina.

Exp	u_e ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (mv)
1	1,75	-22,40
2	1,10	-14,08
3	0,37	-4,74
4	0,61	-7,81
5	1,50	-19,20
6	1,10	-14,08
7	1,10	-14,08
8	1,30	-16,64
9	0,97	-12,42
10	0,96	-12,29
11	1,02	-13,05

El estudio estadístico del diseño de experimentos se llevó a cabo usando un software informático (Statgrafics 5.0). En todos los diseños se siguió la misma metodología, la cuál se detalla a continuación:

- 1.- Determinación de la velocidad electroforética de cada experimento como la media de los tres ensayos realizados.
- 2.- Análisis de varianza del diseño experimental, considerando la velocidad electroforética como la respuesta.
- 3.- Determinar si el modelo tiene curvatura mediante el análisis de varianza a partir del error puro calculado con los puntos centrales.
- 4.- Seleccionar los efectos principales e interacciones a tener en cuenta en el modelo matemático. Esta selección se lleva a cabo mediante un estudio del intervalo de confianza, mediante la gráfica de probabilidad normal de Daniel's y mediante la gráfica de Pareto para los efectos estandarizados. Cuando los resultados de los distintos métodos coinciden, sólomente se discuten y representan los datos mas significativos.
- 5.- Cálculo del modelo matemático para predecir el comportamiento del sistema, donde cada variable varía entre -1 y +1.
- 6.- Estudio de los residuos para detectar posibles tendencias en los errores experimentales y determinar la bondad del modelo.

Los efectos estimados para cada variable y para las interacciones de dos variables se representan en la tabla 5.3.21.

Tabla 5.3.21.- Efectos estimados para el diseño 2^3 de PEI.

Efecto	Valor estimado
Media	1,08 +/- 0,02
A (Refino)	- 0,15 +/- 0,04
B (Carga)	- 0,52 +/- 0,04
C (PEI)	0,29 +/- 0,04
AB	0,37 +/- 0,02
AC	0,05 +/- 0,02
BC	0,42 +/- 0,02

La tabla 5.3.22 resume los datos obtenidos en el análisis de varianza de los experimentos realizados con polietilenimina. La respuesta analizada ha sido la velocidad electroforética.

Tabla 5.3.22.- Análisis de varianza para el diseño de experimento 2^3 con PEI

Efecto	Grado de libertad	F	P
A (Refino)	1	15,0	0,0606
B (Carga)	1	172,8	0,0057
C (PEI)	1	55,2	0,0176
AB	1	89,5	0,0110
AC	1	1,8	0,3140
BC	1	112,5	0,0088
Curvatura	1	2,0	0,2900
Error puro	2	--	--

El valor de F obtenido para la curvatura es menor que el valor teórico obtenido para un intervalo de confianza del 95%, por tanto el proceso se puede ajustar a un modelo matemático lineal. Las variables que más influyen en los parámetros electrocinéticos de las suspensiones de pasta en presencia de polietilenimina son: la carga, la interacción carga-floculante, la interacción refino-carga, el floculante y el grado de refino.

Una vez calculados los coeficientes de regresión, se plantea el modelo matemático que permite el ajuste de los datos experimentales:

$$u_e = 1,09 - 0,08A - 0,26B + 0,15C + 0,19AB + 0,21BC \quad (5.19)$$

donde A, B, C y D varían de -1 a +1.

El coeficiente de correlación obtenido es de 0,99. El análisis de los residuos no muestra ninguna tendencia apreciable, por lo que el modelo se considera satisfactorio.

Finalmente, se analiza la influencia de cada efecto sobre la velocidad electroforética. Puede observarse que un aumento del grado

de refino o de la carga, disminuye la movilidad electroforética y, por tanto, el potencial zeta. Mientras que el floculante y las interacciones refino-carga y carga-floculante, producen un aumento de la movilidad.

Los resultados experimentales del diseño de experimentos desarrollado en la tabla 5.3.19, para el caso de utilizar el Bubond como floculante se resumen en la tabla 5.3.23.

Tabla 5.3.23.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para el bubond

Exp	u_e ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (mv)
1	1,75	-22,40
2	1,1	-14,08
3	0,37	-4,74
4	0,61	-7,81
5	1,0	-12,80
6	0,91	-11,65
7	0,68	-8,70
8	0,53	-6,78
9	0,75	-9,60
10	0,88	-11,26
11	0,88	-11,26

Los efectos estimados para cada variable y para sus interacciones se recogen en la tabla 5.3.24.

Tabla 5.3.24.- Efectos estimados para el diseño 2^3 de Bubond.

Efecto	Valor estimado
Media	0,86 +/- 0,025
A (Refino)	-0,16 +/- 0,05
B (Carga)	-0,64 +/- 0,05
C (Bubond)	-0,18 +/- 0,05
AB	0,21 +/- 0,05
AC	0,04 +/- 0,05
BC	0,29 +/- 0,05
ABC	-0,24 +/- 0,05

Posteriormente, se procede al cálculo de la curvatura del sistema para determinar, si los datos experimentales se pueden ajustar a un modelo lineal. Los datos utilizados en el estudio de curvatura se recogen en la tabla 5.3.25.

Tabla 5.3.25.- Análisis de varianza para el diseño 2^3 con Bubond.

Efecto	Grados de libertad	F	P
A (Refino)	1	9,37	0,0922
B (Carga)	1	146,56	0,0068
C (Bubond)	1	11,19	0,0790
AB	1	15,29	0,0596
AC	1	0,64	0,5148
BC	1	30,37	0,0314
Curvatura	1	0,40	0,5983
Error puro	2	---	---

Así para una probabilidad del 10% con 1 y 2 grados de libertad, el valor de la distribución F es de 8,53, valor muy superior al

obtenido experimentalmente para la curvatura, Esto indica que la curvatura en los efectos es debido al azar, y por lo tanto el modelo experimental lineal se ajustará perfectamente a los datos experimentales.

Como se aprecia el efecto que más influye es la carga, y el que menos la interacción carga-floculante. Con un intervalo de confianza del 95% la carga es el único efecto a considerar en el modelo. Sin embargo, para un intervalo del 90%, se deben considerar las siguientes variables: la carga, la interacción carga-floculante, la interacción refino-carga, la presencia de floculante y el grado de refino.

Una vez calculados los coeficientes de regresión a partir de los efectos estimados se determina el modelo matemático lineal, que permite predecir el comportamiento del sistema dentro de los intervalos estudiados. El coeficiente de correlación obtenido es de 0,90

$$u_e = 0,86 - 0,08A - 0,32B - 0,09C + 0,10AB + 0,15BC \quad (5.20)$$

El análisis de residuos, a partir de las gráficas que representan: la probabilidad normal frente a los residuos, los valores calculados frente a los residuos y el número de experimento frente al residuo, es satisfactorio en todos los casos.

Los resultados experimentales para el estudio de la influencia del grado de refino, de la carga y de la presencia de poliacrilamida sobre la velocidad electroforética de las suspensiones de pasta de eucalipto/pino, de consistencia 1%, se resumen en la tabla 5.3.26.

Tabla 5.3.26.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para la PAM

Exp	u_0 ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (mv)
1	1,75	-22,40
2	1,1	-14,08
3	0,37	-4,74
4	0,61	-7,81
5	1,1	-14,08
6	0,86	-11,01
7	0,62	-7,94
8	0,44	-5,63
9	0,82	-10,50
10	0,82	-10,50
11	0,93	-11,90

Los valores de los efectos estimados se recogen en la tabla 5.3.27.

Tabla 5.3.27.- Efectos estimados para el diseño 2^3 de PAM

Efecto	Valor estimado
Media	0,86 +/- 0,02
A (Refino)	-0,21 +/- 0,04
B (Carga)	-0,69 +/- 0,04
C (PAM)	-0,20 +/- 0,04
AB	0,24 +/- 0,04
AC	0,00 +/- 0,04
BC	0,24 +/- 0,04

Se observa que la carga es nuevamente el efecto de mayor importancia. Para determinar la curvatura y los efectos a considerar en el modelo se estudia el análisis de varianza representado en la tabla 5.3.28.

Tabla 5.3.28.- Análisis de varianza para el diseño 2^3 con PAM

Efecto	Grados de libertad	F	P
A (Refino)	1	21,35	0,0438
B (Carga)	1	237,80	0,0042
C (PAM)	1	20,33	0,0458
AB	1	27,97	0,0339
AC	1	0,00	0,9612
BC	1	29,16	0,0326
Curvatura	1	0,00	0,9932
Error puro	2	---	---

Los datos muestran que para un intervalo de confianza del 95% las variables ha tener en cuenta son, en orden de importancia: la presencia de carga, la interacción carga-floculante, la interacción refino-carga, el grado de refino y la presencia de floculante.

El sistema no presenta curvatura, de tal modo que los datos experimentales se ajustan al siguiente modelo matemático lineal:

$$u_e = 0,86 - 0,1A - 0,35B - 0,1C + 0,12AB + 0,12BC \quad (5.21)$$

El índice de correlación obtenido en este caso es de 0,93. El estudio de los residuos es también satisfactorio.

Los resultados experimentales de los experimentos correspondientes a la tabla 5.3.19, para el caso de utilizar policloruro de aluminio como floculante se recogen en la tabla 5.3.29.

Tabla 5.3.29.- Resultados experimentales del diseño de experimentos del Redifloc.

Exp	u_e ($\mu\text{ms}^{-1}/\text{Vcm}^{-1}$)	ξ (v/cm)
1	1,75	-22,40
2	1,1	-14,08
3	0,37	-4,74
4	0,61	-7,81
5	0,99	-12,67
6	0,67	-8,58
7	0,46	-5,89
8	0,55	-7,04
9	0,85	-10,88
10	0,78	-9,98
11	0,91	-11,65

A partir de los datos experimentales se calculan los efectos estimados dados en la tabla 5.3.30.

Tabla 5.3.30.- Efectos estimados para el diseño 2^3 con Redifloc

Efecto	Valor estimado
Media	0,82 +/- 0,02
A (Refino)	-0,16 +/- 0,04
B (Carga)	-0,63 +/- 0,04
C (Redifloc)	-0,29 +/- 0,04
AB	0,32 +/- 0,04
AC	0,04 +/- 0,04
BC	0,30 +/- 0,04
ABC	-0,12 +/- 0,04

En el análisis de varianza se obtienen los resultados obtenidos en la tabla 5.3.31.

Tabla 5.3.31.- Análisis de varianza para el diseño 2^3 con Redifloc

Efecto	Grados de libertad	F	P
A (Refino)	1	12,09	0,0737
B (Carga)	1	187,51	0,0053
C (Redifloc)	1	39,73	0,0243
AB	1	49,90	0,0195
AC	1	0,96	0,4404
BC	1	43,95	0,0220
Curvatura	1	0,60	0,5265
Error puro	2	---	---

Del estudio del análisis de varianza complementado con los estudios de la gráfica de Daniel's y con la gráfica de Pareto estandarizada, se observa que los efectos ha considerar para un intervalo de confianza del 98% son: la carga, la interacción refino-carga, la interacción carga-floculante, el floculante y el grado de refino.

Asimismo, el análisis de varianza muestra la no curvatura del sistema que, por tanto, viene representado por el siguiente modelo matemático:

$$u_e = 0,82 - 0,16A - 0,63B - 0,29C + 0,32AB + 0,30BC \quad (5.21)$$

El índice de correlación del ajuste matemático es de 0,97, El estudio de los residuos es satisfactorio, por lo que se confirma la bondad del modelo.

5.3.4.2- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION SALINA

Para el estudio de la influencia de la concentración salina sobre la interacción de los floculantes sobre las distintas fracciones de la pasta, se ha estudiado el comportamiento electrocinético de una pasta de eucalipto-pino (70/30), de consistencia 1% y una concentración de carbonato cálcico en suspensión del 15% sobre fibra seca, en función de la concentración salina y del tipo de floculante.

Los floculantes utilizados al igual que en el caso anterior son: polietilenimina (0,2%), bubond (0,1%), poliacrilamida (0,05%) y policloruro de aluminio (0,25%).

Los análisis electrocinéticos se llevaron a cabo sobre dos fracciones de la pasta diferentes. La fracción de fibras, cargas, finos y materia disuelta y coloidal obtenida en el DDJ con una malla de luz 1,5 mm se analizó mediante el método de transporte de materia en la célula EMTA. La fracción de materia disuelta y coloidal obtenida del fraccionamiento de la pasta, primeramente en el DDJ con una malla de 76 μm , y posteriormente por centrifugación, se analiza por el método de microelectroforesis utilizando el Laser Zee Meter.

Los resultados experimentales del potencial zeta obtenidos con la célula EMTA, se resumen en la tabla 5.3.32.

Tabla 5.3.32.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con la célula EMTA.

g/l NaCl	Velocidad electroforética ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)			
	PAM	PEI	BUBOND	REDIFLOC
0	1,4	1,4	1,6	0,14
0,5	3,8	14,0	3,6	0,12
1	6,2	11,0	6,8	0,44
5	5,5	9,6	7,5	0,55
9	4,4	7,5	1,5	0,21

De forma general, se observa inicialmente un incremento de la movilidad electroforética, hasta alcanzar un máximo que depende del tipo de floculante utilizado, sin embargo posteriormente, la velocidad y, por tanto, el potencial zeta de las muestras disminuye considerablemente.

El incremento de la movilidad para bajas concentraciones de sal puede ser debido a una redistribución de la carga de la suspensión, a la formación de la propia doble capa eléctrica y a la distribución de

los iones en la capa fija o móvil de la doble capa. Una vez que la doble capa eléctrica se ha formado el incremento de la concentración salina, de acuerdo con la teoría DVLO, produce una disminución del espesor de la doble capa eléctrica y del potencial zeta de las muestras.

En el caso de la polietilenimina el máximo potencial zeta, en términos absolutos, se alcanza para una conductividad de $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$ y en el caso de utilizar poliacrilamida para $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en el caso del policloruro de aluminio y del Bubond dicho máximo se obtiene para $8000 \mu\text{S}/\text{cm}$, tal como se observa en la figura 5.3.7.

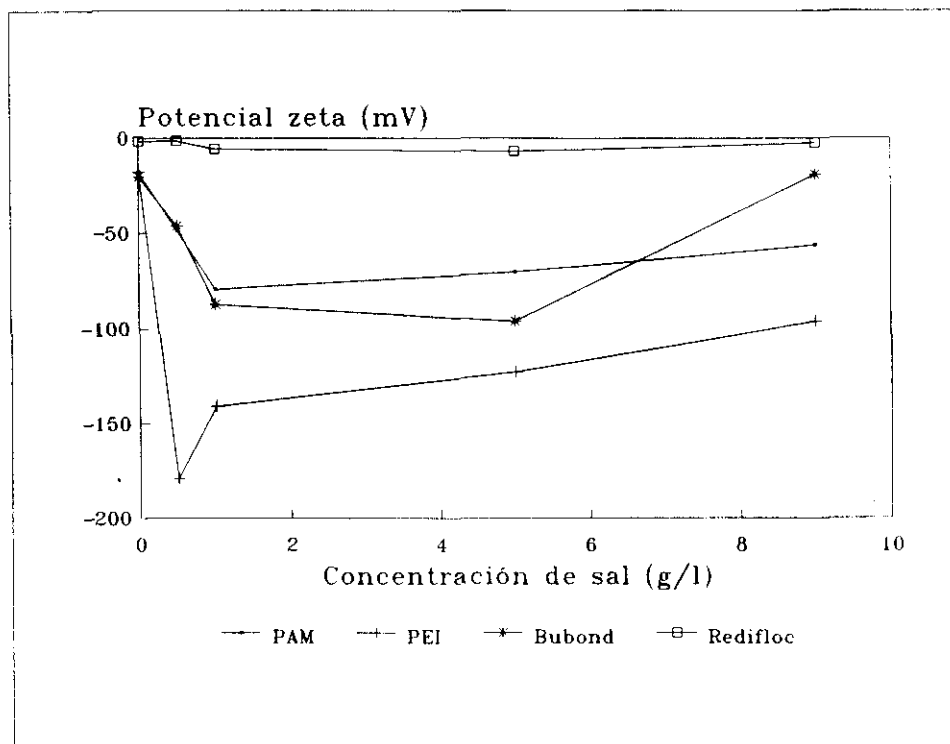


Figura 5.3.7.- Influencia de la salinidad sobre el efecto electrocinético de los floculantes para una concentración de carga del 15 %, medida con la célula EMTA.

Los resultados obtenidos en el estudio de la fracción disuelta y coloidal, mediante el Laser Zee Meter, se resumen en la tabla 5.3.33.

Tabla 5.3.33.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con el Laser Zee Meter para una carga del 15%.

g/l NaCl	Velocidad electroforética ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)			
	PAM	PEI	BUBOND	REDIFLOC
0	2,5	2,1	2,5	2,5
0,5	3,2	2,0	3,1	2,7
1	3,0	2,3	2,0	2,8
5	2,9	1,8	1,3	2,2
9	2,1	1,4	1,1	2,0

El análisis de los resultados muestra las mismas tendencias que en los casos anteriores, tal como se observa en la figura 5.3.8.

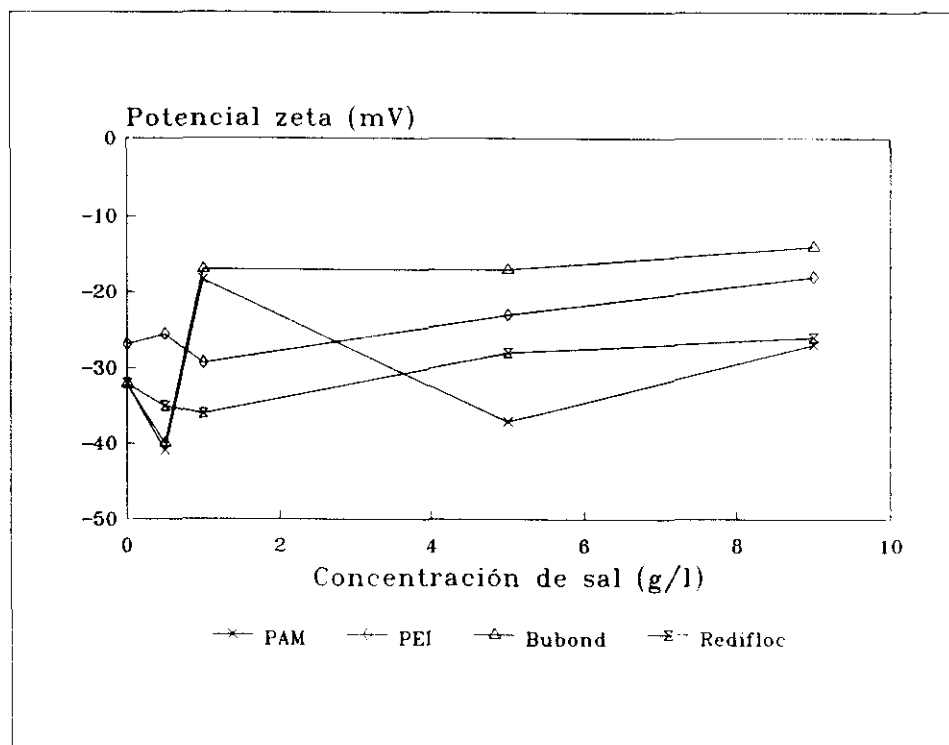


Figura 5.3.8.- Influencia de la salinidad sobre el efecto electrocinético de los floculantes para una concentración de carga del 15 %, medida con el Laser Zee Meter.

Para estudiar la influencia de la carga estos últimos experimentos se han repetido utilizando el mismo tipo de pasta con una concentración de carga del 25% en vez del 15% empleado anteriormente. Los datos de la velocidad electroforética en función de la concentración salina y del tipo de floculante empleado se resumen en la tabla 5.3.34.

Tabla 5.3.34.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con el Laser Zee Meter para una carga del 25%.

g/l NaCl	Velocidad electroforética ($\mu\text{m s}^{-1}/\text{V cm}^{-1}$)			
	PAM	PEI	BUBOND	REDIFLOC
0	2,9	2,6	3,0	2,6
0,5	3,9	2,9	3,1	3,4
1	3,6	2,9	3,0	3,8
5	3,0	1,3	1,9	3,4
9	2,2	1,3	1,3	3,0

Como puede observarse nuevamente se cumplen las mismas tendencias, sin existir gran diferencia entre los resultados obtenidos para una concentración de carga del 15% y del 25%. Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la presencia de carga en las suspensiones de pasta de papel alteran considerablemente el comportamiento electrocinético de las mismas. Si bien, la carga superficial de las partículas no está considerablemente afectada, a pesar de la presencia de dispersante.

5.4.- ESTUDIO REOLOGICO

A pesar de que la industria del papel se basa en el transporte de fibras en agua, se conoce muy poco sobre la viscosidad de las suspensiones de pasta y de la relación de dicha viscosidad con las demás características y condiciones que presentan las pastas durante la fabricación del papel.

La caracterización reológica de las suspensiones de pasta se basa en determinar los efectos del tipo de fibras, de la consistencia, del grado de refino y de la presencia de cargas y aditivos sobre la viscosidad, lo cuál se puede llevar a cabo mediante la utilización de un viscosímetro.

5.4.1.- DISEÑO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Debido a la heterogeneidad de las suspensiones y a la tendencia de la fibras a flocular y sedimentar, formando redes tridimensionales estables para consistencia superiores a 0.2% (Duffy, G.G. and Titchener A.L., 1975), no es posible el uso de viscosímetros comerciales para su estudio. Esto es debido a que la geometría y las dimensiones del equipo afectan la medida, de tal forma que la viscosidad de la suspensión se aproxima a la del agua (McKennell, R., 1960; Gullichsen, J. and Harnöken, E., 1981, Chase, W. y col., 1989; Hourani, M.J., 1988 a) y b)). Por esta razón ha sido necesario el diseño de un viscosímetro que permita mantener la uniformidad en la distribución de las fibras en la suspensión, evitando la sedimentación de las mismas.

Por lo tanto, el diseño del viscosímetro puede ser considerado desde el punto de vista de la reología y de la agitación. El par aplicado al rotor en el vaso puede ser relacionado con el Número de Reynolds de agitación (Underwood, W. M., 1976).

En estas condiciones el concepto clásico de viscosidad, definido en régimen laminar, no puede ser aplicado. De hecho se va a determinar la viscosidad aparente en régimen turbulento, definida como "viscosidad turbulenta" de acuerdo con Thalén, N. and Wahren, D. (1964). Sin embargo en el presente trabajo se la va a denominar simplemente viscosidad.

Como es bien conocido, el consumo de energía por los agitadores puede relacionarse con la densidad del fluido, con su viscosidad, con la velocidad de agitación y con el diámetro del agitador mediante la representación gráfica del Número de Potencia frente al Número de Reynolds. Para un agitador de una geometría dada y un Número de Reynolds superior a 4000 la relación entre el Número de Potencia y de Reynolds es prácticamente lineal (Perry, R.H. and Green, D., 1984). De este modo, el par sólo dependerá de la velocidad de rotación del rotor y de la viscosidad, siendo esta hipótesis el punto de partida para el diseño del viscosímetro.

La velocidad de agitación necesaria para mantener la homogeneidad en la suspensión de fibras puede estudiarse desde el punto de vista de la agitación. Dicha velocidad de agitación depende de las características del rotor, del número y posición de deflectores, de las dimensiones del vaso, de la distribución del tamaño de partícula de la muestra, de la densidad de las fibras, de la consistencia de la pasta y de la densidad y viscosidad del agua.

De acuerdo con la ley de Newton la viscosidad a su vez está relacionada con la tensión de cizalla y con la velocidad de deformación angular. Existen algunos artículos donde se relacionan experimentalmente estas dos variables, si bien los datos son limitados y no siempre satisfactorios, dichos datos se han considerado como punto de partida para el "prediseño" del viscosímetro (Andersson, O., 1966; Fitzgerald J. and Matusik, F. J., 1986; Schurz, J. and Tyralsky, T., 1987).

Los equipos más adecuados para la medida de viscosidades en fluidos no Newtonianos, como el caso de las suspensiones de pasta de papel, son los viscosímetros rotacionales (Longdill, G.R. and Duffy, G.G. 1988). Estos equipos permiten el estudio del comportamiento de las muestras bajo la acción de fuerzas de cizalla a partir de las curvas de la tensión de cizalla frente a la velocidad de rotación del elemento móvil, que puede ser un cilindro, discos, barras, un cono, etc.

De entre los viscosímetros comerciales el viscosímetro digital Brookfield modelo DV-II fue seleccionado para el estudio de las suspensiones de pasta de papel. En este caso se hace rotar al elemento de medida en la muestra y se mide el par necesario para superar la resistencia viscosa ofrecida por el fluido al movimiento del elemento

de medida. Para llevarlo a cabo, se hace girar al rotor y se mide el par generado mediante un resorte de cobre y berilio. La deformación del resorte se detecta mediante un transductor, y la señal que se obtiene es proporcional al par de torsión, y por tanto, a la viscosidad del fluido.

Las medidas de la viscosidad de las suspensiones de pasta obtenidas con el viscosímetro Brookfield, tras un período en el que se obtienen valores inestables, llegan a ser similares a las medidas del agua pura debido a la formación de una tapón de fibras. De este modo, las fibras no están en contacto directo con la superficie de los elementos de medida y los valores de viscosidad obtenidos no son representativos de la suspensión. Con el rotor cilíndrico del viscosímetro, que cubre el rango de viscosidades de las suspensiones, la rotación crea una orientación de las fibras que se disponen en una zona cilíndrica coaxial a los elementos móvil y fijo del viscosímetro. Entre esta zona de pasta y los elementos del viscosímetro se crean dos películas laminares de agua casi exenta de fibras. De esta manera, la fricción no es entre la suspensión y la superficie del rotor, sino entre ésta y la película laminar de agua. La cantidad de fibras confinada cambia únicamente el espacio interanular efectivo entre los elementos móvil y fijo del viscosímetro.

Por esta razón fue necesario el diseño de un nuevo viscosímetro, con el cuál se pudiese llevar a cabo el estudio reológico de las suspensiones.

El viscosímetro diseñado es un viscosímetro rotacional basado en el principio de Searle. El rotor está formado por tres platos unidos a un eje y el vaso tiene a su vez otros tres platos fijos, con el fin de aumentar la superficie de contacto entre la muestra y los elementos de medida (figura 5.4.1). La geometría de los platos fijos y móviles es complementaria.

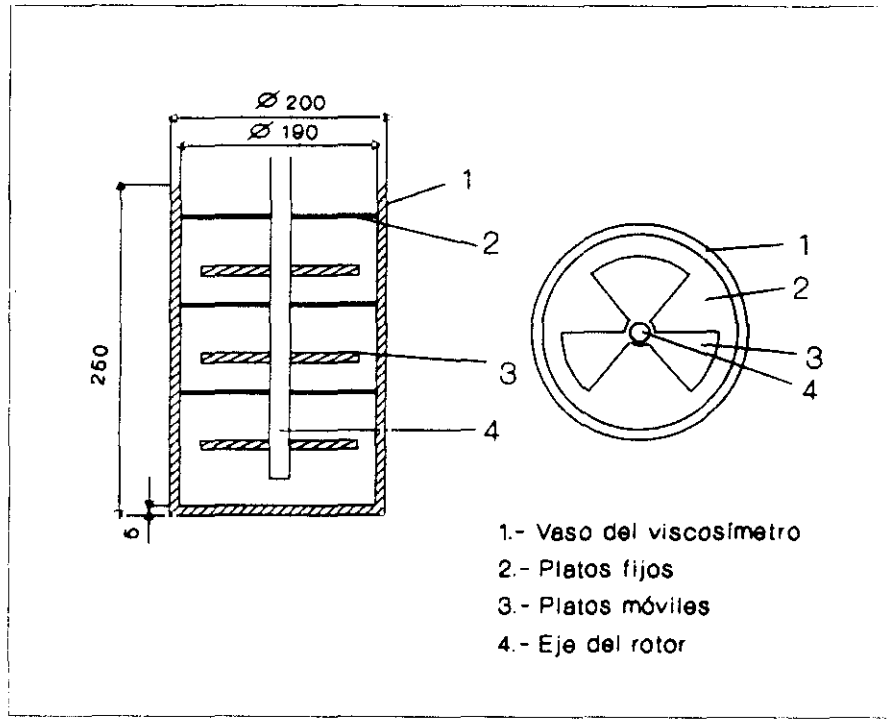


Figura 5.4.1.- Viscosímetro de platos.

De acuerdo con Chase y Donatelli (1989) si los platos móviles giran a una velocidad angular w , el par generado sobre el elemento de medida viene dado por la siguiente ecuación:

$$M = \int_A (-\tau_{z\theta})_{z=0} r \, dA \quad (5.23)$$

donde:

M : par del rotor, $N \cdot m$.

$\tau_{z\theta}$: tensión de cizalla en la superficie del plato, $N \cdot m^{-2}$.

dA : elemento diferencial del area superficial, m^2 .

r : brazo del par, m .

En coordenadas cilíndricas:

$$dA = r dr d\theta \quad (5.24)$$

de tal forma que la ecuación [5.23] puede ser escrita como:

$$M = \iint (-\tau_{z\theta})_{z=0} r^2 dr d\theta \quad (5.25)$$

Supuesto un comportamiento de la suspensión plástico de Bingham la tensión de cizalla viene dada por:

$$\tau = \tau_0 + \mu \gamma \quad (5.26)$$

τ_0 : tensión de cizalla crítica para iniciar el flujo

μ : viscosidad

γ : gradiente de velocidad

el gradiente de velocidad viene dado por:

$$\gamma = C r w \quad (5.27)$$

w : velocidad angular

r : brazo del par

C : constante de calibración del viscosímetro

sustituyendo en la ecuación 3:

$$M = \iint \tau_0 r^2 dr d\theta + \iint C \mu w r^3 dr d\theta \quad (5.28)$$

$$M = \tau_0 K_1 + C \mu w K_2 \quad (5.29)$$

donde:

$$K_1 = \iint r^2 dr d\theta \quad (5.30)$$

$$K_2 = \iint r^3 dr d\theta \quad (5.31)$$

La ecuación [5.29] permite caracterizar los fluidos plásticos de Bingham midiendo el par en función de la velocidad de rotación. Los parámetros K_1 y K_2 dependen del diseño de los platos estacionarios mientras que la constante, C , depende de las características de flujo dentro del equipo. Teniendo en cuenta que $K_1 \gg K_2$ se puede considerar solamente el primer término de la ecuación 6 para el diseño del viscosímetro.

En este caso:

$$M = \int_0^r (-\tau_0) 2 \pi r^2 dr \quad (5.32)$$

y la solución de esta ecuación para el caso de tres platos móviles es:

$$M = \frac{3}{2} [(-\tau_0) \cdot 2 \pi \cdot \frac{r^3}{3}] \quad (5.33)$$

De entre los datos bibliográficos se han seleccionado los datos de Schurtz y Tyralski (1987) para el diseño del viscosímetro. De acuerdo con estos autores es necesaria una velocidad angular de 260 s^{-1} para romper la red tridimensional de fibras de una suspensión de 2% de consistencia. Asimismo, la tensión de cizalla es de $8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ y el par de $0.015 \text{ N} \cdot \text{m}$. De acuerdo con estos datos y con la ecuación anterior, el radio de los platos del rotor es de 75 mm.

Se ha adoptado un espesor de los platos de 2 mm, con cantos redondeados para evitar el corte de las fibras. El diámetro del vaso y la altura del rotor se han fijado de acuerdo con los datos obtenidos para la solución de las ecuaciones de diseño de un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos (Ubrich, J.M. et al., 1989; Tadros, F., 1987):

$$\gamma = \frac{2wR_a^2}{R_a^2 - R_i^2} = \frac{\pi}{15} \frac{R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} N \quad (5.34)$$

R_a : radio del vaso, m.

R_i : radio del rotor, m.

w : velocidad angular del rotor, rad/s.

N : velocidad angular del rotor, rpm.

Teniendo en cuenta la relación entre la tensión de cizalla y el par, se obtiene la ecuación.

$$\tau = \frac{M}{2\pi h R_i^2} \quad (5.35)$$

De acuerdo con los datos bibliográficos los valores obtenidos para el radio del vaso y la altura del rotor son: 95 mm y 150 mm respectivamente. La altura del vaso se fijó en 250 mm con el fin de

evitar salpicaduras. Los detalles del diseño se resumen en los planos recogidos en el anexo 6.

5.4.2.- CALIBRACION DEL VISCOSIMETRO

La calibración se lleva a cabo tanto para tener en cuenta los factores geométricos de las ecuaciones anteriores, como para considerar los efectos turbulentos del flujo necesarios para mantener la uniformidad de la suspensión. Una vez que el viscosímetro ha sido calibrado y se conoce la relación entre el par y la viscosidad, es posible determinar la "viscosidad turbulenta" de las suspensiones de pasta (Slutzky, O. and Pellegrini G. A., 1985).

La hipótesis para la calibración del viscosímetro consiste en que dada una geometría fija, el fluido que para una determinada velocidad de rotación, tiene el mismo par que el fluido de calibración, tiene también su misma viscosidad.

Las muestras seleccionadas para la calibración fueron fluidos Newtonianos cuya viscosidad fue previamente determinada con el viscosímetro Brookfield DV-II. Con el fin de cubrir un amplio intervalo de viscosidades (1-145 cP) se prepararon muestras de agua pura y soluciones de glicerina en agua, a distinta concentración y temperatura (Cheng D., 1980). Los datos obtenidos se recogen en las tablas 5.4.1 y 5.4.2.

Tabla 5.4.1.- Variación de la viscosidad del agua con la temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidad (cP)
10.0	1.32
11.5	1.28
16.0	1.17
18.5	1.09
20.0	1.03
23.0	1.01
28.0	0.88
35.0	0.77

Tabla 5.4.2.- Variación de la viscosidad de la glicerina con la concentración y la temperatura.

Concentración (%)	Temperatura (°C)	Viscosidad (cP)
30.14	15.0	3.62
	18.0	3.32
	22.0	3.04
	24.0	2.87
	25.0	2.79
	28.0	2.60
	32.0	2.35
	36.0	2.15
55.17	12.0	15.30
	13.0	14.20
	15.0	13.20
	18.0	10.80
	23.0	10.35
	28.0	9.07
	32.0	7.45
	35.0	6.20
77.34	22.0	48.9
87.00	20.0	61.8
88.00	8.5	145.0
	17.0	76.5

Los resultados experimentales se ajustaron a la siguiente ecuación:

$$\mu = A \exp B/T \quad (5.35)$$

donde A y B son constantes de calibración para cada tipo de muestra y T la temperatura en grados Kelvin.

AGUA PURA:

$$\mu = 1,69 \cdot 10^{-3} e^{\frac{1884,6}{T}} \quad (5.36)$$

GLICERINA 30%:

$$\mu = 1,75 \cdot 10^{-3} e^{\frac{2198,4}{T}} \quad (5.37)$$

GLICERINA 55%:

$$\mu = 2,24 \cdot 10^{-5} e^{\frac{3821,7}{T}} \quad (5.38)$$

Una vez que la viscosidad de los fluidos de calibración es conocida, se llevó a cabo la determinación de la relación entre el par, M , y la velocidad de rotación, w , con el nuevo viscosímetro. Los resultados experimentales se recogen en la tabla 5.4.3.

Tabla 5.4.3.- Resultados experimentales de las muestras de calibración.

	Agua 29°C	Agua 26°C	Agua 14°C	Glicerina 30.1% 23°C
w (rad/s)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)
5	0,0017	0,0021	0,0025	0.0028
10	0,0047	0,0055	0,0061	0.0070
15	0,0089	0,0101	0,0108	0.0126
20	0,0144	0,0159	0,0167	0.0195
25	0,0211	0,0232	0,0237	0.0277
30	0,0290	0,0314	0,0316	0.0373
35	0,0382	0,0410	0,0407	0.0482
40	0,0487	0,0519	0,0509	0.0605
45	0,0604	0,0640	0,0622	0.0742
50	0,0734	0,0774	0,0746	0.0891
55	0,0876	0,0920	0,0881	0.1055
60	0,1031	0,1079	0,1028	0.1232
65	0,1198	0,1249	0,1285	0.1422
Viscosidad(cP)	0.86	0.92	1.20	2.93

Tabla 5.4.3.- Continuación.

	Glicerina 55.2% 27°C	Glicerina 55.2% 27°C	Glicerina 55.2% 27°C	Glicerina 55.2% 27°C
w (rad/s)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)
5	0,0038	0,0039	0,0041	0,0051
10	0,0093	0,0095	0,0098	0,0117
15	0,0162	0,0168	0,0172	0,0199
20	0,0247	0,0258	0,0263	0,0298
25	0,0351	0,0365	0,0369	0,0413
30	0,0469	0,0489	0,0493	0,0543
35	0,0603	0,0631	0,0633	0,0689
40	0,0753	0,0789	0,0789	0,0858
45	0,0919	0,0964	0,0963	0,1031
50	0,1101	0,1156	0,1152	0,1225
55	0,1299	0,1365	0,1358	0,1436
60	0,0151	0,1591	0,1580	0,1663
65	0,0174	0,1834	0,1819	0,1905
Viscosidad (cP)	9,47	10,58	11,58	13,2

Tabla 5.4.3.- Continuación.

	Glicerina 77.3% 22°C	Glicerina 77.3% 22°C	Glicerina 77.3% 22°C	Glicerina 77.3% 22°C
w (rad/s)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)	Par (N·m)
5	0,011995	0,01756	0,01615	0,018615
10	0,02619	0,03662	0,03505	0,04208
15	0,042585	0,05718	0,0567	0,070395
20	0,06118	0,07924	0,0811	0,10356
25	0,081975	0,1028	0,10825	0,141575
30	0,10497	0,12786	0,13815	0,18444
35	0,130165	0,15442	0,1708	0,232155
40	0,15756	0,18248	0,2062	0,28472
45	0,187155	0,21204	0,24435	0,034214
50	0,21895	0,2431	0,28525	0,4044
55	0,252945	0,27566	0,3289	0,471515
60	0,28914	0,30972	0,3753	0,54348
65	0,327535	0,34528	0,42445	0,62029
Viscosidad (cP)	48.9	61.8	76.5	145.0

La figura 5.4.2 representa los datos experimentales obtenidos del par frente a la velocidad de rotación para las distintas muestras de calibración.

Una vez que el límite de fluencia del material ha sido sobrepasado, se propone ajustar el momento medido en el viscosímetro a una función polinómica de la forma:

$$M = aw^2 + bw \quad (5.39)$$

en la cuál, " aw^2 " representa la contribución del flujo turbulento al par y " bw " la contribución del flujo laminar. Los valores de " a " y " b "

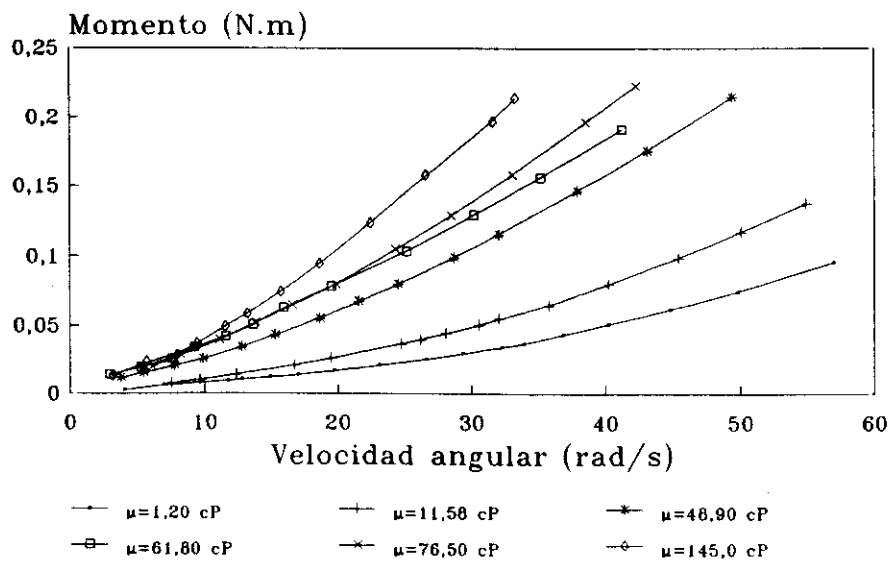
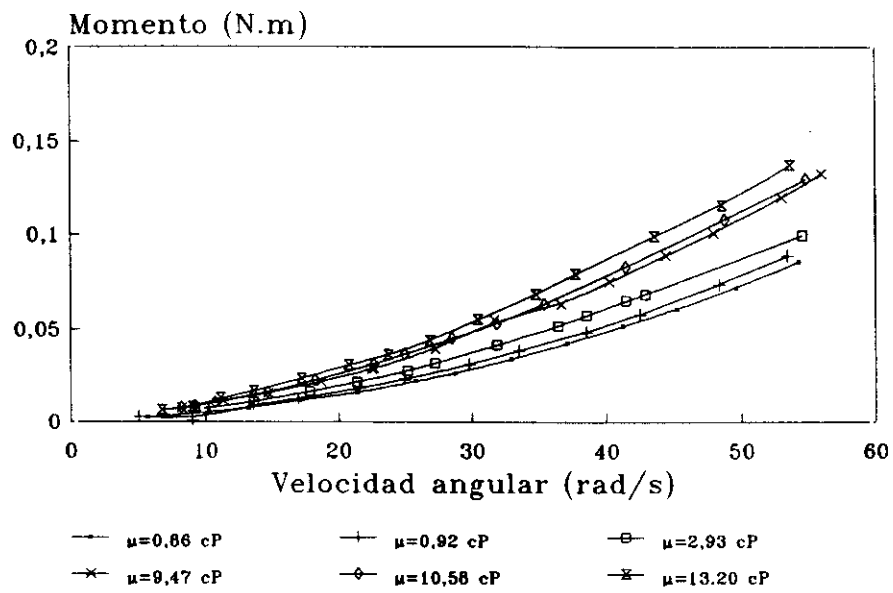


Figura 5.4.2.- Representación gráfica de M-w de los datos de calibración.

se obtienen a partir del ajuste de los datos del par y de la velocidad de rotación. Para un valor dado de la viscosidad, a y b son parámetros empíricos, que permanecen constantes cuando la viscosidad es constante. En la tabla 5.4.4 se recogen los resultados del ajuste de los datos experimentales.

Tabla 5.4.4.- Resultado del ajuste de los datos experimentales.

μ (cP)	a	b
0.86	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.18 \cdot 10^{-4}$
0.92	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.98 \cdot 10^{-4}$
1.20	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$3.93 \cdot 10^{-4}$
2.93	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.33 \cdot 10^{-4}$
7.47	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$
10.58	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$6.12 \cdot 10^{-4}$
11.58	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$6.54 \cdot 10^{-4}$
12.98	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$8.51 \cdot 10^{-4}$
48.90	$4.4 \cdot 10^{-5}$	0.002179
61.80	$3.0 \cdot 10^{-5}$	0.003362
76.50	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.002955
145.00	$9.7 \cdot 10^{-5}$	0.003238

Como puede observarse de los resultados experimentales obtenidos, el parámetro " b " aumenta al aumentar la viscosidad, sin embargo la variación del parámetro " a " con la viscosidad es menor, pudiendo establecerse un valor medio constante para intervalos pequeños de viscosidad.

En todos los casos el coeficiente de correlación del ajuste de los datos experimentales a la ecuación propuesta es superior al 0.99.

Una vez conocida experimentalmente la relación del momento frente a la velocidad angular, $M-w$, para distintas viscosidades, se representan las curvas de calibración del par frente a la viscosidad, para distintas velocidades de rotación. Los resultados se recogen en la gráfica 5.4.3.

A partir de las curvas de calibración se puede obtener la viscosidad de fluidos no Newtonianos, que será igual a la viscosidad del fluido que, a igual velocidad de rotación, presente igual par. Para ello se determina experimentalmente la relación $M-w$ de la muestra y posteriormente se calcula la viscosidad para cada velocidad de rotación por interpolación de los datos de calibración.

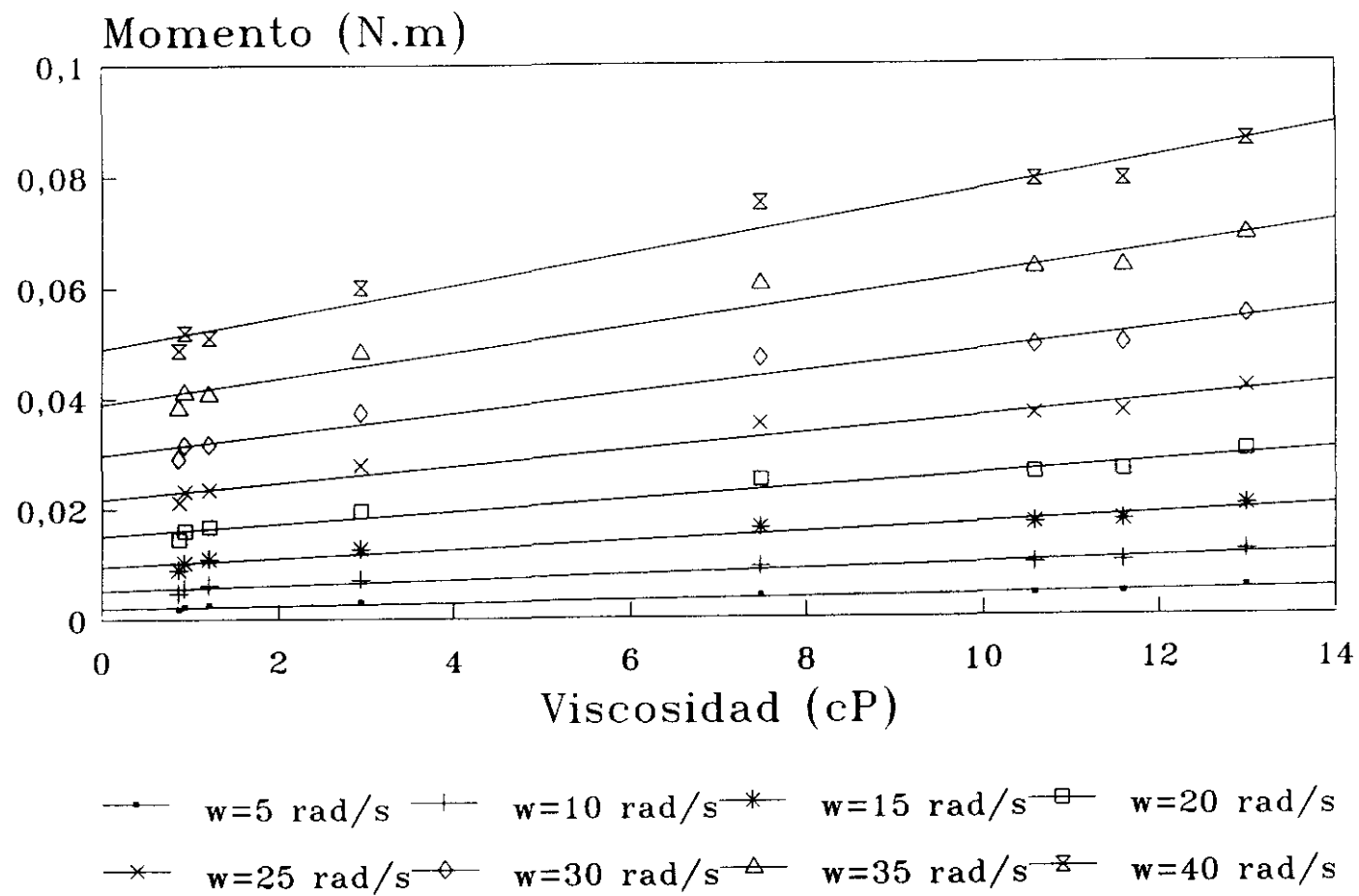


Figura 5.4.3.- Representación de las curvas de calibración.

5.4.3.- CARACTERIZACION REOLOGICA DE LAS SUSPENSIONES DE PASTA DE PAPEL

Una vez calibrado el viscosímetro el siguiente objetivo del trabajo es mostrar su validez para el estudio de las suspensiones de pasta de papel y establecer el modelo reológico de las mismas. Posteriormente, se estudia la influencia de las características de las suspensiones de pasta, la influencia de la presencia de floclulantes y la influencia de la salinidad sobre los parámetros reológicos considerados.

5.4.3.1.- Caracterización del comportamiento reológico de las suspensiones de pasta

De acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito, se ha estudiado la variación del momento de rotación frente al gradiente de deformación de una suspensión de pasta de papel de eucalipto, con un grado de refino de 36 grados Shopper Riegler, en función de la consistencia. Los resultados obtenidos para las condiciones ensayadas se resumen en las tablas 5.4.5 a 5.4.10.

Tabla 5.4.5.- Resultados experimentales para una consistencia de 2,8%

Velocidad angular (rad/s)	Momento N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0953	407,3
10	0,1212	233,6
15	0,1401	164,5
20	0,1538	126,2
25	0,1638	96,8
30	0,1712	75,2
35	0,1769	60,4
40	0,1815	47,5
45	0,1854	38,0
50	0,1891	28,0
55	0,1927	23,8
60	0,1966	18,5
65	0,2008	14,3

Tabla 5.4.6.- Resultados experimentales para una consistencia de 2,0%

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0651	280,9
10	0,0725	150,1
15	0,0812	100,7
20	0,0900	68,5
25	0,0943	46,9
30	0,0962	35,2
35	0,1060	29,5
40	0,1189	24,7
45	0,1312	21,4
50	0,1456	17,5
55	0,1602	16,4
60	0,1763	14,4
65	0,1934	12,9

Tabla 5.4.7.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,8%

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0547	229,5
10	0,0628	115,8
15	0,0637	68,0
20	0,0648	45,3
25	0,0713	34,1
30	0,0808	24,5
35	0,0915	23,1
40	0,1035	19,6
45	0,1167	17,1
50	0,1312	14,3
55	0,1469	13,5
60	0,1639	11,9
65	0,1821	11,1

Tabla 5.4.8.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,5%

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0298	121,1
10	0,0377	65,3
15	0,0422	40,8
20	0,0484	30,4
25	0,0567	24,2
30	0,0662	19,8
35	0,0763	16,5
40	0,0868	13,6
45	0,1009	12,4
50	0,1157	10,6
55	0,1315	10,1
60	0,1485	8,9
65	0,1667	8,3

Tabla 5.4.9.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,0%

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0121	43,7
10	0,0169	23,3
15	0,0275	16,2
20	0,0296	12,9
25	0,0376	11,8
30	0,0466	7,3
35	0,0566	6,1
40	0,0677	5,1
45	0,0798	4,4
50	0,0930	3,8
55	0,1073	3,3
60	0,1226	2,9
65	0,1260	2,6

Tabla 5.4.10.- Resultados experimentales para una consistencia de 0,8%

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0,0085	27,8
10	0,0132	15,8
15	0,0189	12,4
20	0,0255	9,6
25	0,0331	6,2
30	0,0416	4,9
35	0,0511	4,0
40	0,0616	3,2
45	0,0729	2,7
50	0,0853	2,5
55	0,0986	2,2
60	0,1128	2,0
65	0,1279	1,9

La representación gráfica del momento frente a la velocidad angular se recoge en la figura 5.4.4. La buena resolución del viscosímetro diseñado permite observar una clara diferencia entre las curvas obtenidas, para las distintas consistencias de la pasta, por lo que se considera adecuado para el presente estudio reológico.

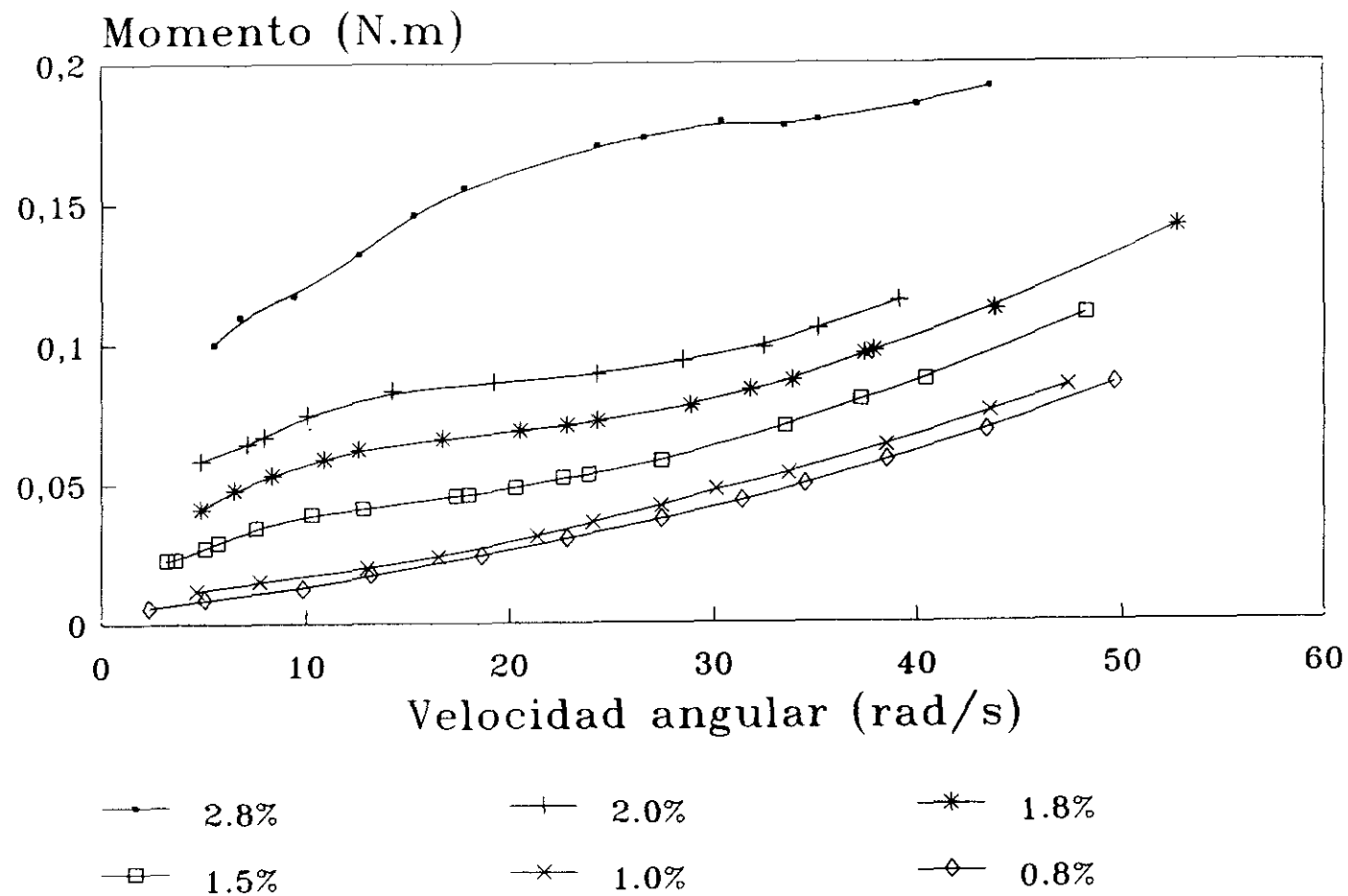


Figura 5.4.4.- Representación del momento frente a la velocidad angular en función de la consistencia de la pasta.

De acuerdo con las curvas del comportamiento reológico de la suspensiones de pasta, obtenidas experimentalmente, se observa que su comportamiento depende de las propiedades individuales de las fibras y de las redes tridimensionales que se forman por el entrecruzamiento mecánico de las mismas. Las redes tridimensionales son porosas y compresibles bajo la acción de las fuerzas de cizalla creadas en el viscosímetro, y cuando las fuerzas son suficientemente grandes, se alcanza el régimen turbulento y las redes se dispersan. Los trabajos de Duffy y Titchener sobre suspensiones de pasta diluídas indican que la pérdida de las estructuras tridimensionales se produce para consistencias por debajo de 0,2%. Para consistencias menores, las suspensiones de pasta presentan un momento crítico despreciable para iniciar el flujo y pueden ser consideradas como fluidos Newtonianos (Duffy G.G. y Titchener A.L., 1975; Sharma S. J., 1968).

Durante la fabricación de papel las pastas tienen una consistencia superior al 0,2% por lo que presentan un comportamiento no Newtoniano, que se hace más acusado al aumentar la consistencia. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos se observa una gran diferencia en el comportamiento reológico de las suspensiones de baja consistencia 0,8-1,0% y de alta consistencia 1,5-2,8%.

En el caso de pastas de baja consistencia la forma de la curva reológica es similar a la de los fluidos Newtonianos. La principal diferencia se debe a que las curvas no parten del origen de coordenadas sino que es necesario sobrepasar una determinada tensión de cizalla antes de que la suspensión empiece a fluir, comportamiento característico de un fluido plástico de Bingham. El momento correspondiente a dicha tensión, se denomina momento crítico de fluidez, y representa el momento que es necesario sobrepasar para romper la estructura interna del fluido.

Una vez que el fluido empieza a fluir el comportamiento de las suspensiones llega a ser semejante al de los fluidos Newtonianos, presentando una viscosidad constante, independiente del grado de agitación.

Por lo tanto, para caracterizar las suspensiones de pasta de baja consistencia es necesario determinar el momento crítico de fluencia y la viscosidad. De acuerdo con los datos obtenidos se observa que un

aumento de la consistencia produce un aumento tanto en el momento crítico, como en la viscosidad, pero que la forma de las curvas es prácticamente igual.

En el caso de suspensiones de pasta de papel con consistencia superior al 1%, las redes tridimensionales que se forman, por entrecruzamiento mecánico de las fibras, adquieren mayor importancia, e influyen considerablemente en el comportamiento reológico de las suspensiones. A bajas velocidades de agitación, las curvas se desvían de las de los fluidos Newtonianos, presentando distintos comportamientos reológicos, sin embargo, a altas velocidades se alcanza el comportamiento Newtoniano.

Para explicar el comportamiento reológico de las suspensiones es necesario considerar el efecto de las fuerzas de cizalla sobre el tapón de fibras formado inicialmente entre los elementos móviles y fijos del viscosímetro (figura 5.4.5).

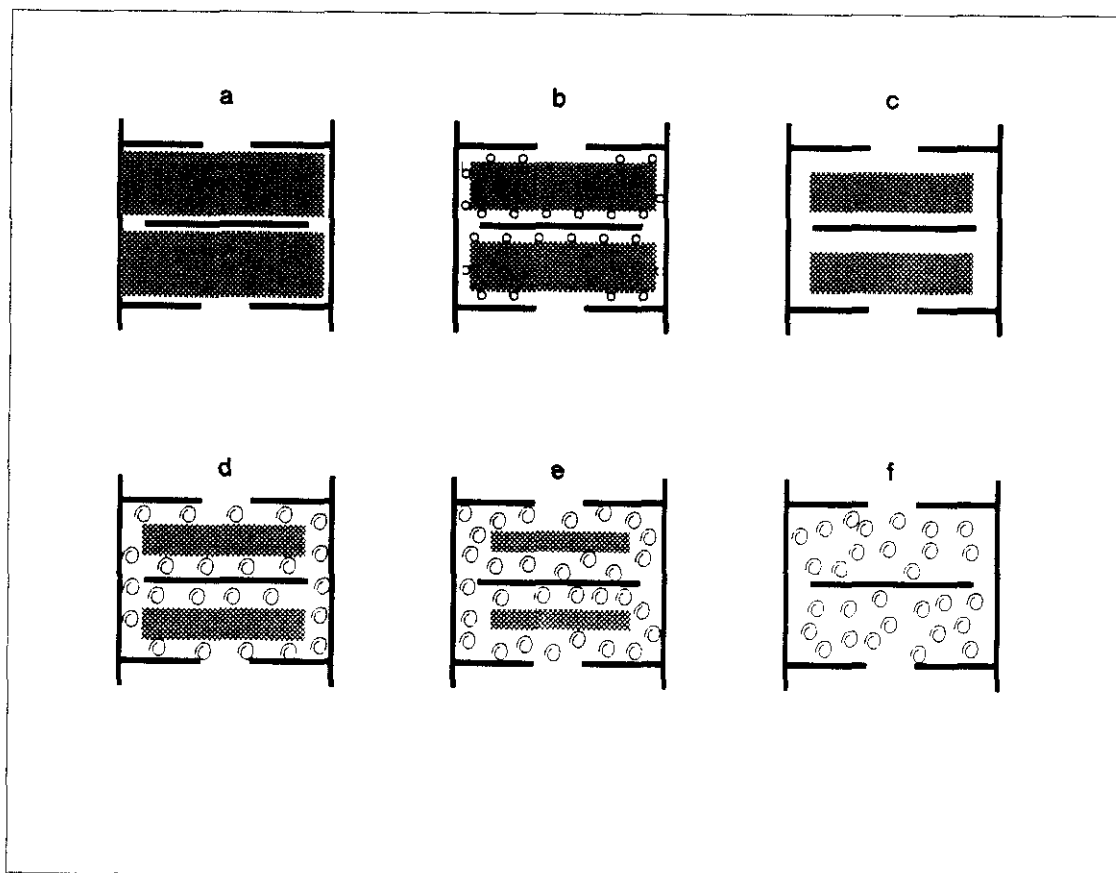


Figura 5.4.5. Representación de los regímenes de flujo de una suspensión de pasta en el viscosímetro.

Antes de que pueda ocurrir ningún movimiento es necesario sobrepasar la tensión crítica de cizalla necesaria para empezar a disgregar el tapón de fibras. Una vez que dicha tensión de cizalla ha sido sobrepasada la suspensión empieza a fluir. Inicialmente la suspensión se mueve como un "todo", es decir, como un cuerpo viscoelástico en contacto directo con los elementos del viscosímetro (figura 5.4.5 a). Cuando la velocidad aumenta, las fuerzas de cizalla existentes entre las superficies del viscosímetro y el tapón, hace que las fibras y los flóculos poco densos se separen del mismo y se muevan entre el tapón y la superficie del viscosímetro, actuando como rodillos sobre los cuales se desliza el tapón (figura 5.4.6 b). La posterior disminución de la pendiente de la curva, indica otro cambio del mecanismo de flujo de la suspensión, que debida a la formación de una capa de agua entre el tapón y la superficie de los elementos del viscosímetro que se desplaza en régimen laminar (figura 5.4.5 c).

Posteriormente, se observa un aumento más acusado del momento en función de la velocidad que indica el punto en el que el flujo empieza a ser turbulento (figura 5.4.5 d). A partir de este punto, un aumento de la velocidad incrementa el grado de turbulencia, lo que provoca que más fibras se disgreguen y se separen del tapón, (figura 5.4.5 e). Finalmente, las curvas son paralelas a la del agua y, a partir de este punto, la suspensión se desplaza en régimen turbulento, sin existir gradiente de consistencia, con un comportamiento que corresponde al de un fluido Newtoniano en régimen turbulento (figura 5.4.5 f).

El gradiente de cizalla al que está sometida la suspensión a partir de este momento, excede al valor de la tensión de cizalla necesaria para disgregar totalmente las redes tridimensionales de fibras. Este parámetro es de gran importancia para el control de la floculación mecánica durante la fabricación del papel, puesto que si bien se produce la disgregación de las redes tridimensionales todavía están presentes flóculos pequeños que solamente se dispersan mediante otro grado de turbulencia adecuada, denominada microturbulencia. La longitud de perturbación de las corrientes turbulentas ha de ser de igual magnitud que el tamaño de los flóculos para que las fibras puedan ser dispersadas. Además, existe una formación simultánea de flóculos creándose, de este modo, un equilibrio dinámico que define la vida media de los flóculos.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, los parámetros reológicos de las suspensiones de pasta de papel de consistencia mayor al 1%, más interesantes son: el momento crítico de fluidez, M_0 , el momento necesario para que comience la disgregación del tapón de fibras, M_d , el momento correspondiente a la disgregación total del tapón, M_t , y la viscosidad, μ . Los datos experimentales de dichos parámetros se recogen en la tabla 5.4.11 y se representan en las figuras 5.4.6 y 5.4.7.

Tabla 5.4.11. Parámetros reológicos de las suspensiones de pasta en función de la consistencia.

CONSISTENCIA (%)	M_0 (N.m)	M_d (N.m)	M_t (N.m)	μ (cP)
0,8	0,005	0,006	0,044	1,9
1,0	0,008	0,012	0,053	2,9
1,5	0,020	0,023	0,080	8,3
1,8	0,025	0,041	0,102	11,0
2,0	0,041	0,058	0,120	12,9
2,8	0,075	0,100	0,180	14,3

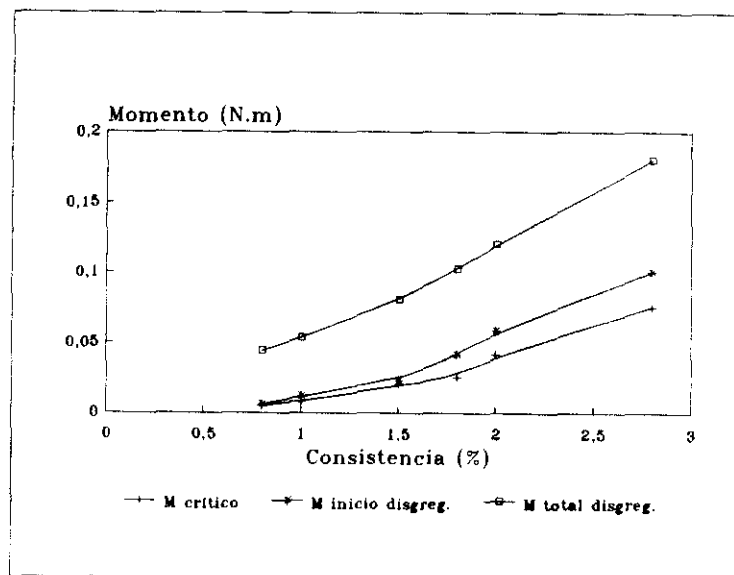


Figura 5.4.6.- Representación del momento frente a la consistencia.

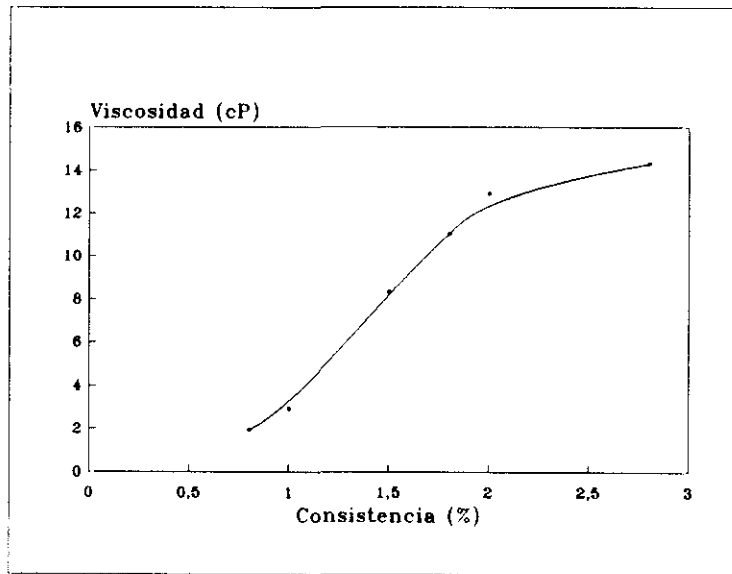


Figura 5.4.7.- Representación de la viscosidad frente a la consistencia.

Se observa que en todos los casos un incremento de la consistencia produce un aumento tanto del momento como de la viscosidad de las suspensiones de pasta de papel. De acuerdo con Duffy y Titchener (Duffy, G., y Titchener A.L., 1975; Duffy, G., 1975) se propone el ajuste de los datos experimentales a una ecuación de la forma:

$$M = k \cdot C^a \quad (5.40)$$

donde:

M es el momento

C es la consistencia de la suspensión

K y a son constantes empíricas

El ajuste de los datos experimentales de las suspensión de pasta de papel de fibra de eucalipto a la ecuación propuesta, presenta, en todos los casos, un índice de correlación superior al 0,99. Los resultados obtenidos se recogen a continuación:

$$M_0 = 0.008 * C^{2.18} \quad (5.41)$$

$$M_d = 0.011 * C^{2.24} \quad (5.42)$$

$$M_t = 0.054 * C^{1.13} \quad (5.43)$$

La velocidad que es necesario superar para alcanzar la disgregación del entramado tridimensional formado por las fibras es, en el caso de consistencias bajas, de 15 m/s, y, en el caso de consistencias altas, de 20 m/s aproximadamente. Esta alta velocidad sugiere que la turbulencia no se crea por la velocidad de flujo sino debido a las fuerzas de cizalla que se originan entre superficies en movimiento relativo.

Con el fin de interpretar mejor el comportamiento reológico de las suspensiones de pasta de papel se han ajustado los datos experimentales obtenidos para cada consistencia, mediante regresión múltiple no lineal. Debido a la gran diferencia existente entre las curvas reológicas de pastas de baja y alta consistencia ha sido necesario aplicar un ajuste diferente a cada caso.

Para consistencias bajas, hasta un 1%, la curva del momento frente a la velocidad angular se ajusta a una ecuación polinómica del tipo:

$$M = a \cdot w^2 + b \cdot w + c \quad (5.44)$$

donde, " aw^2 " representa la contribución al par del flujo turbulento, " bw " la contribución del flujo laminar y " c " representa el comportamiento plástico del fluido y viene dado por el momento crítico de fluencia, siendo a , b y c constantes empíricas que se obtienen del ajuste de los datos del par frente a la velocidad de rotación

El resultado del ajuste de los datos experimentales se recoge en la tabla 5.4.12.

Tabla 5.4.12. Ajuste de los datos experimentales de pasta de baja consistencia

Consistencia (%)	a	b	c	r
1	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-4}$	0,008385	0,9994
0,8	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$6,62 \cdot 10^{-4}$	0,004679	0,9993

Como puede observarse, a medida que aumenta la consistencia también lo hace el parámetro "a" y "c", mientras que "b" disminuye, es decir, aumenta el momento crítico de fluencia y la contribución al par del flujo turbulento, mientras que la contribución al par del flujo laminar disminuye.

En el caso de las curvas reológicas de suspensiones de pasta de consistencias superiores al 1%, en el ajuste de los datos experimentales a la ecuación polinómica no se obtuvo una buena correlación, debido a la gran desviación que presentan con respecto al comportamiento de los fluidos Newtonianos. De este modo los datos se han ajustado a la ecuación propuesta por Schurz y Tyralskim (1987), obteniéndose mejores resultados. La ecuación propuesta considera la contribución al par de tres términos:

$$M = M_{roz} + M_{red} + M_{vis} \quad (5.45)$$

M_{roz} : Corresponde a la contribución al par debido al rozamiento entre los elementos del viscosímetro y el conjunto de fibras formado por el entrecruzamiento mecánico de las mismas. Debido a las fuerzas de cizalla originadas, este término contribuye a la disgregación de las redes tridimensionales formadas por las fibras.

M_{red} : Corresponde a la contribución al par debido a la resistencia interna de las redes tridimensionales, viene dada por la firmeza de las redes. Tiene signo negativo debido a que un aumento del gradiente de velocidad produce una menor compactación de las redes formadas, disminuyendo su firmeza.

M_{vis} : Corresponde a la contribución al par debido a la viscosidad de la suspensión.

donde se cumple:

$$M_{roz} > M_{red}$$

$$M_{roz} > 0$$

$$M_{red} < 0$$

Si consideramos el caso extremo en el que el gradiente de velocidad es cero, se cumple que:

$$M_{total} = M_{roz} + M_{red} \quad (5.46)$$

por lo tanto, como el momento total es siempre positivo, el momento debido al rozamiento entre el viscosímetro y las redes formadas por las fibras debe ser siempre mayor que el momento creado por la resistencia interna de dichas redes.

Schurz y Tyralskim (1987) supusieron que las tensiones viscoelásticas siempre disminuyen de acuerdo con un tiempo de relajación b , por lo que se plantea la ecuación:

$$dM = M b d\gamma \quad (5.47)$$

cuya solución es:

$$M = A e^{-b\gamma} \quad (5.48)$$

de este modo el momento total viene dado por:

$$M = A_1 e^{-b_1 w} + A_2 e^{-b_2 w} + A_3 w \quad (5.49)$$

donde:

A_1 : Coeficiente relacionado con el rozamiento inicial de la suspensión de pasta con la superficie del viscosímetro.

- A_2 : Coeficiente relacionado con la resistencia interna inicial de las redes tridimensionales formadas por la suspensión de fibras.
- A_3 : Coeficiente relacionado con la viscosidad que presenta la suspensión una vez que se ha disgregado por completo las redes tridimensionales de fibras y empieza a comportarse como un fluido Newtoniano.
- b_1 y b_2 : Son constantes relacionadas con el tiempo de relajación características de los fluidos viscoelásticos. Representan el tiempo necesario para que pueda volver a formarse un flóculo una vez que ha sido disgregado. Puede observarse que a medida que aumenta el tiempo de relajación disminuye la tensión necesaria para disgregar los flóculos.

Por lo tanto el valor del momento crítico de flujo, necesario para hacer fluir la suspensión, viene dado por la suma de dos valores constantes:

$$M = A_1 + A_2 \quad (5.50)$$

Asimismo siempre se cumple:

$$A_1 > A_2$$

$$A_1 > 0$$

$$A_2 < 0$$

La figura 5.4.8 presenta la representación gráfica de las tres componentes que contribuyen al momento, así como la curva del momento total, observándose una gran similitud con las curvas reológicas obtenidas experimentalmente, para el caso de suspensiones de pasta de consistencia mayor que uno.

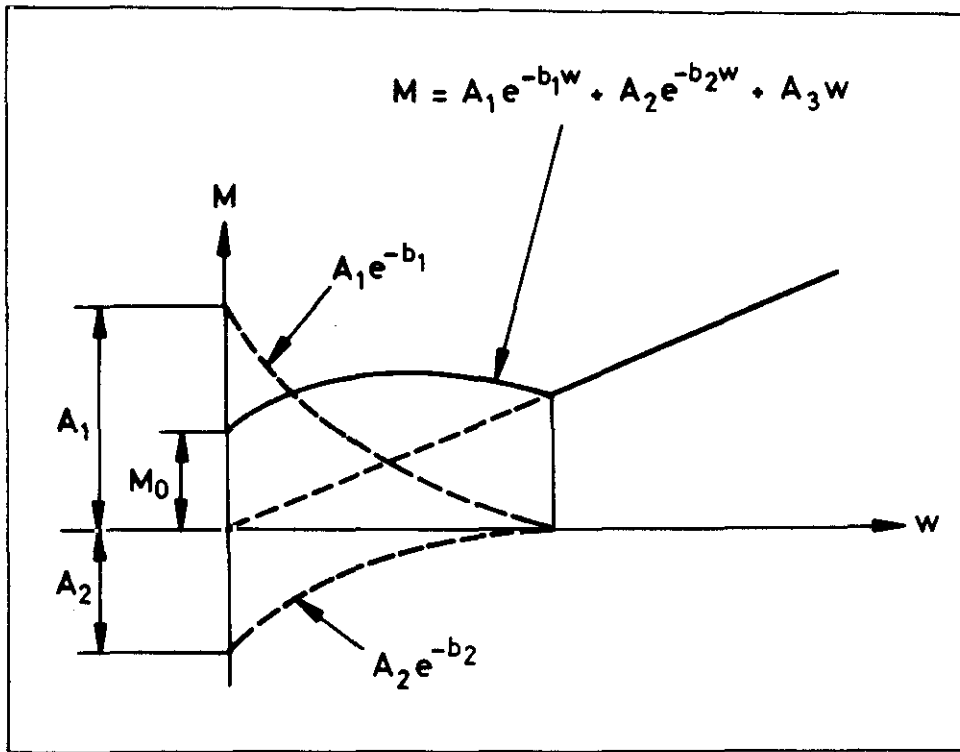


Figura 5.4.8. Modelo reológico para suspensiones de consistencia > 1%.

El resultado del ajuste de los datos experimentales se recoge en la tabla 5.4.13.

Tabla 5.4.13.- Ajuste de los datos experimentales de pasta de alta consistencia.

Consistencia (%)	A_1	A_2	A_3	b_1	b_2
2,8	7,7700	-7,7100	0,002150	0,03435	0,03547
2,0	6,3061	-6,3030	0,002160	0,09580	0,09843
1,8	6,0422	-6,0231	0,002150	0,12532	0,12532
1,5	5,5030	-5,4961	0,002165	0,18670	0,18470

Como puede observarse, a medida que disminuye la consistencia existe una disminución de la resistencia al flujo y de la resistencia interna inicial de las redes tridimensionales formadas por el entrecruzamiento mecánico de las fibras. También se observa un aumento del tiempo de relajación, lo que significa que el tiempo necesario para que se produzca la refloculación es mayor. Sin embargo, el valor del

coeficiente relacionado con la viscosidad " A_3 " permanece prácticamente constante.

Una vez conocida la relación entre el momento y la velocidad angular, $M-w$, para cada muestra, se calculó la viscosidad a partir de las curvas de calibración. La representación gráfica del momento frente a la viscosidad y de la viscosidad frente a la velocidad angular en la figura 5.4.9.

A medida que aumenta la velocidad angular se observa una disminución de la viscosidad hasta alcanzar un valor constante, comportamiento típicamente Newtoniano.

5.4.3.2.- Influencia de las características de las suspensiones de pasta

Una vez establecida la importancia de la consistencia en la viscosidad se analiza la influencia del refino. Para ello se estudia el comportamiento reológico de suspensiones de pasta de eucalipto, de consistencia 0,8%, 1% y 1,5% y un refino de 19 °SR y de 56 °SR. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5.4.14 - 5.4.19.

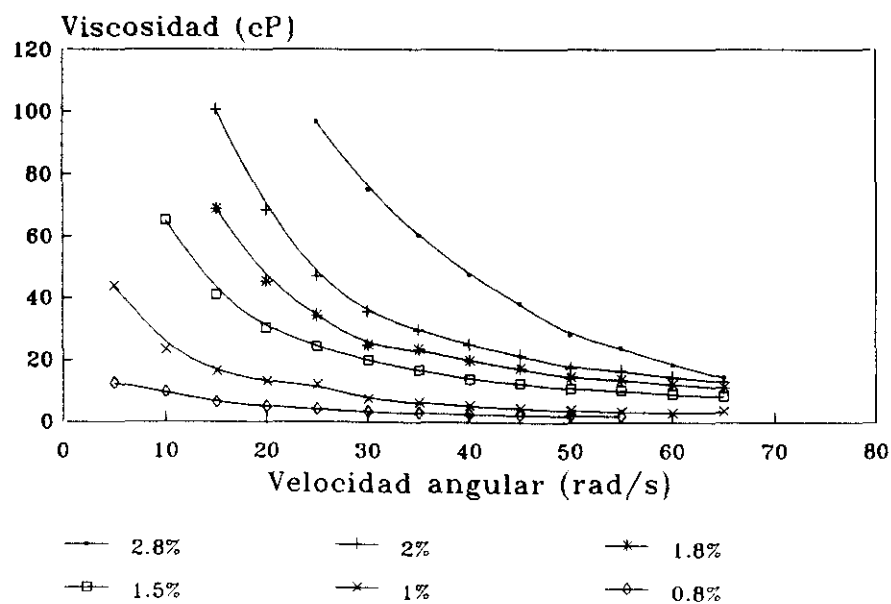
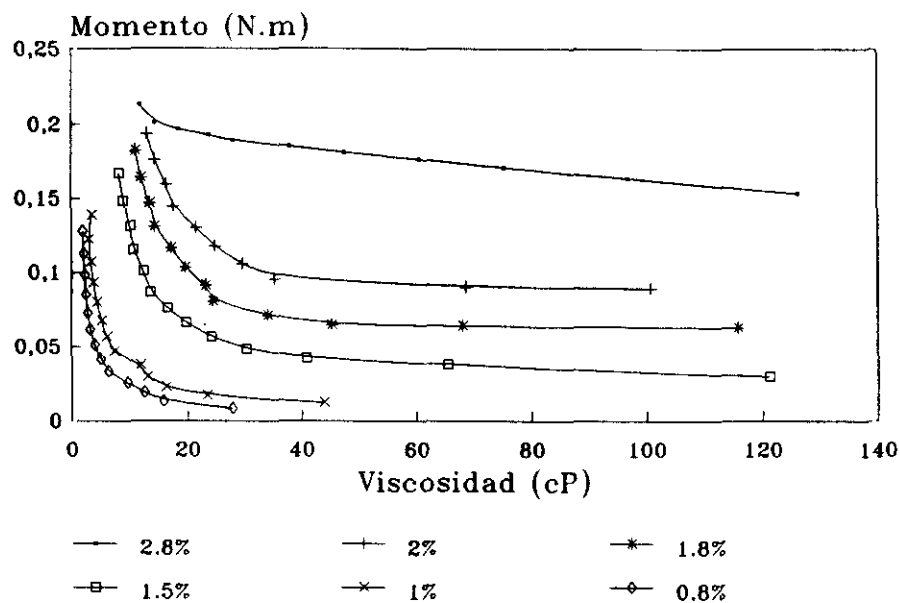


Figura 5.4.9.- Representación de $M-\mu$ y $\mu-w$ en función de la consistencia.

Tabla 5.4.14.- Resultados experimentales de la pasta de 0,8% de consistencia y 19 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0076	24.1
10	0.0123	14.0
15	0.0181	12.0
20	0.0249	7.6
25	0.0328	6.1
30	0.0417	5.0
35	0.0516	4.2
40	0.0626	2.9
45	0.0747	2.9
50	0.0878	2.7
55	0.1020	2.6
60	0.1172	2.4
65	0.1334	2.3

Tabla 5.4.15.- Resultados experimentales de la pasta de 1,0% de consistencia y 19 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0168	64.0
10	0.0214	32.2
15	0.0271	21.7
20	0.0340	17.3
25	0.0421	14.3
30	0.0513	12.1
35	0.0617	9.0
40	0.0732	6.8
45	0.0859	5.9
50	0.0997	5.2
55	0.1147	4.6
60	0.1308	4.1
65	0.1480	3.7

Tabla 5.4.16.- Resultados experimentales de la pasta de 1,5% de consistencia y 19 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0247	99.0
10	0.0299	49.5
15	0.0376	34.9
20	0.0481	30.1
25	0.0595	26.1
30	0.0713	22.5
35	0.0831	19.5
40	0.0950	16.6
45	0.1069	14.2
50	0.1188	11.3
55	0.1306	9.6
60	0.1425	7.4
65	0.1544	3.8

Tabla 5.4.17.- Resultados experimentales de la pasta de 0,8% de consistencia y 56 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (Cp)
5	0.0139	51.5
10	0.0192	27.9
15	0.0255	19.7
20	0.0327	16.1
25	0.0407	12.8
30	0.0497	11.7
35	0.0596	7.2
40	0.0703	5.9
45	0.0820	4.9
50	0.0946	4.1
55	0.1080	2.9
60	0.1224	2.9
65	0.1377	2.6

Tabla 5.4.18.- Resultados experimentales de la pasta de 1,0% de consistencia y 56 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0239	95.4
10	0.0323	54.3
15	0.0411	39.4
20	0.0505	32.2
25	0.0603	26.6
30	0.0706	22.1
35	0.0815	18.8
40	0.0928	15.8
45	0.1046	13.5
50	0.1170	11.7
55	0.1298	7.4
60	0.1414	6.1
65	0.1570	5.0

Tabla 5.4.19.- Resultados experimentales de la pasta de 1,5% de consistencia y 56 °SR de refino

Velocidad angular (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0531	222.9
10	0.0620	114.3
15	0.0659	70.7
20	0.0719	51.7
25	0.0806	40.4
30	0.0917	33.2
35	0.1042	28.7
40	0.1177	24.7
45	0.1316	21.7
50	0.1458	17.8
55	0.1602	16.5
60	0.1747	14.1
65	0.1898	12.8

La representación del momento frente a la velocidad angular para un grado de refino de 19 y 56 °SR, considerando distintas consistencias, se recoge en las figuras 5.4.10 y 5.4.11, respectivamente.

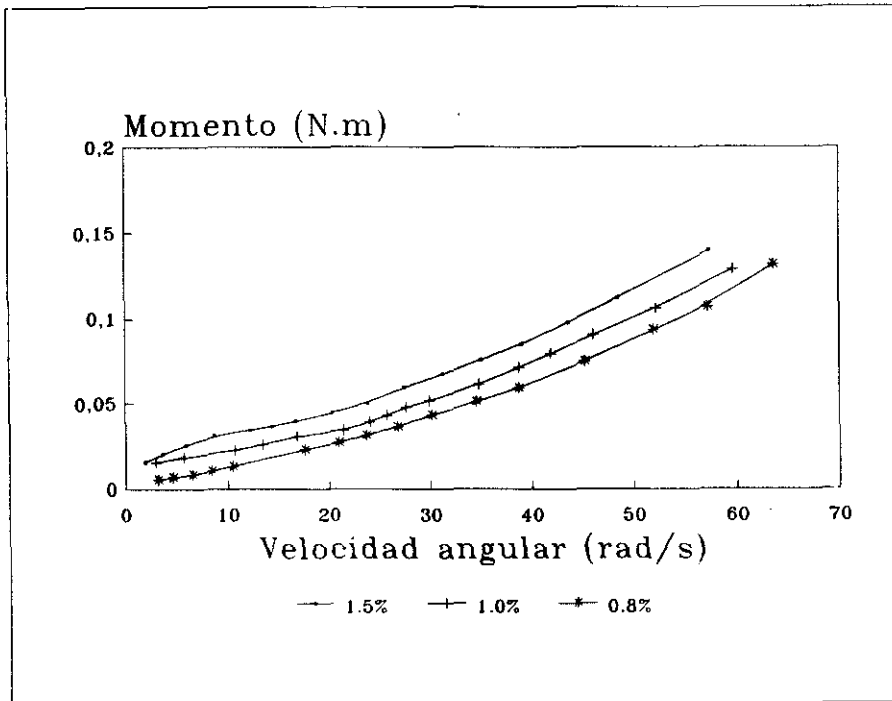


Figura 5.4.10.- Representación M-w para un grado de refino de 19 °SR en función de la consistencia.

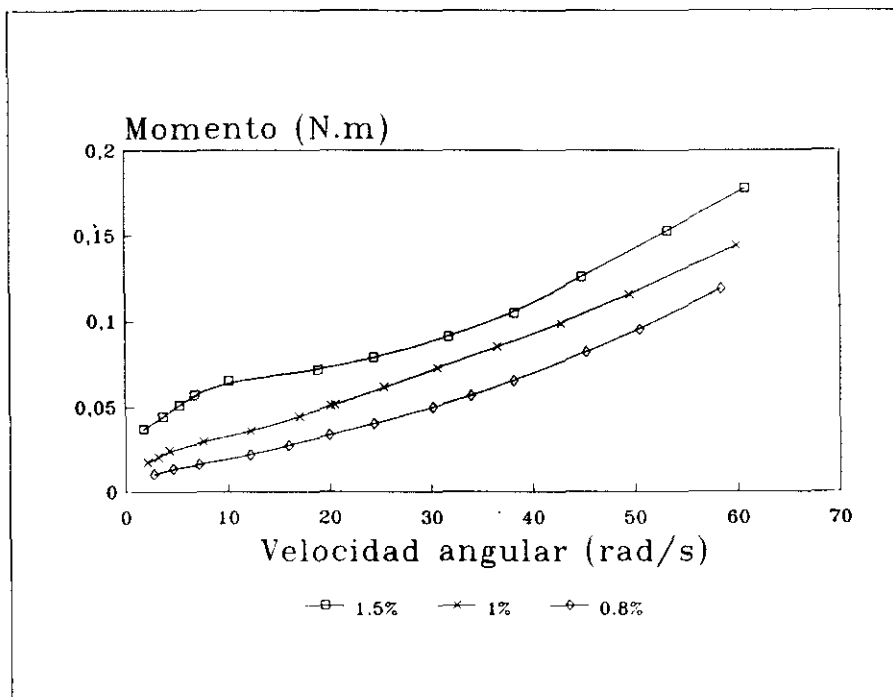


Figura 5.4.11.- Representación M-w para un grado de refino de 56 °SR en función de la consistencia.

Los datos obtenidos para consistencias de 0.8 y 1.0% para los distintos grados de refino se han ajustado a la ecuación polinómica establecida anteriormente. Los resultados del ajuste se resumen en la tabla 5.4.20.

Tabla 5.4.20.- Resultados del ajuste de los datos experimentales de pastas de baja consistencia y distintos grados de refino.

Refino (SR)	Consistencia(%)	a	b	c	r ²
19	0.8	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$6.27 \cdot 10^{-4}$	0.003972	0.9993
19	1.0	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$5.78 \cdot 10^{-4}$	0.013292	0.9988
36	0.8	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$6.62 \cdot 10^{-4}$	0.004679	0.9993
36	1.0	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$6.43 \cdot 10^{-4}$	0.008385	0.9994
56	0.8	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$8.03 \cdot 10^{-4}$	0.009424	0.9993
56	1.0	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	0.016100	0.9993

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que a bajas consistencias un aumento del grado de refino produce un aumento considerable en la tensión crítica de fluidez. Esto se debe a que el refino en este tipo de fibras cortas produce principalmente una gran fibrilación en la superficie de las fibras que favorece la formación del entramado inicial. Asimismo, también se observa una disminución en la contribución al par debido al flujo turbulento, mientras que aumenta la contribución debido a la viscosidad de la suspensión.

Los datos experimentales obtenidos para una consistencia del 1,5% y un grado de refino de 19 y 56 °SR se han ajustado a la ecuación exponencial propuesta anteriormente y los resultados del ajuste se recogen en la tabla 5.4.21.

Tabla 5.4.21.- Resultados del ajuste de los datos experimentales de pastas de 1,5% de consistencia y distintos grados de refino.

Refino (°SR)	A ₁	A ₂	A ₃	b ₁	b ₂
19	7,7470	-7,7263	0,0024	0,3146	0,3168
36	5,5030	-5,4961	0,0022	0,1867	0,1848
56	8,0070	-7,9926	0,0029	0,1514	0,1531

En este caso, un aumento del grado de refino de 19 a 36 °SR produce una disminución del valor absoluto del coeficiente relacionado con el rozamiento inicial del entramado de fibras con las superficies del viscosímetro y del coeficiente relacionado con la resistencia inicial interna de dicho entramado. Sin embargo, si se sigue refinando la pasta, dichos coeficientes aumentan por encima de los valores iniciales. Este efecto puede ser debido a los diferentes fenómenos que produce el refino, inicialmente es posible que predomine el corte de las fibras, por lo que el entramado formado sería menos consistente, mientras que posteriormente puede predominar la fibrilación, favoreciendo el entrecruzamiento de las fibras y aumentando el grado de compactación de las redes formadas, y el hinchamiento de las fibras, por lo que presentarían una resistencia mayor que en el estado inicial. En todos los casos, el coeficiente relacionado con la viscosidad de la suspensión permanece prácticamente constante.

Los valores de las constantes relacionadas con el tiempo de relajación disminuyen al aumentar el grado de refino, de tal forma que se favorece la refloculación.

La representación gráfica del momento frente a la viscosidad, $M-\mu$, y de la viscosidad frente a la velocidad angular, $\mu-w$, en función de la consistencia, se recogen en las figuras 5.4.12 y 5.4.13, para un grado de refino de 19 y 56 °SR, respectivamente.

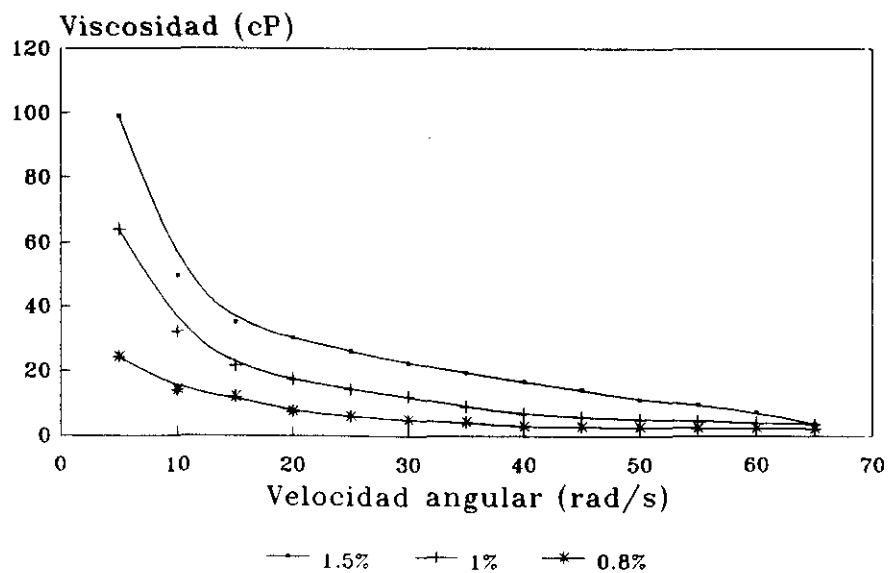
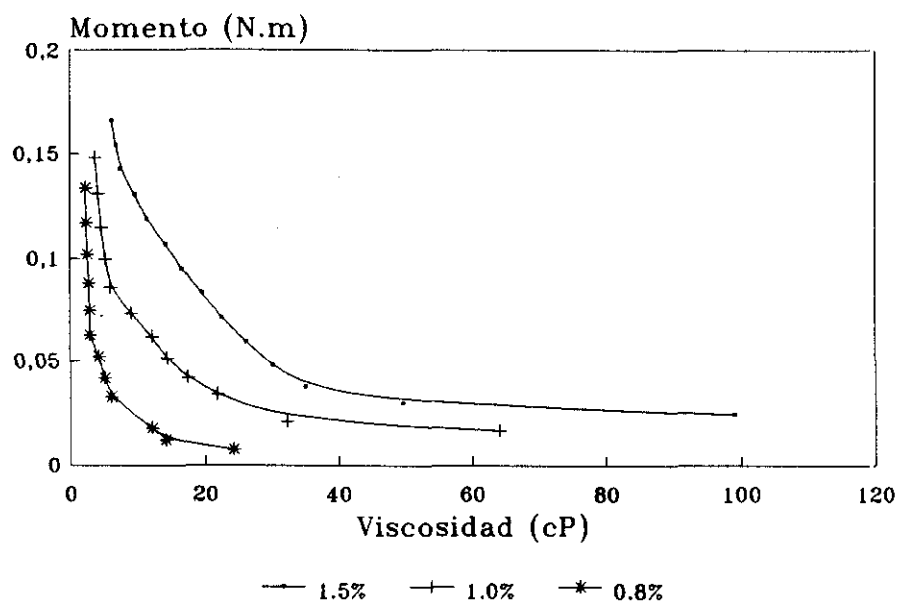


Figura 5.4.12.- Representación de $M-\mu$ y $\mu-w$ en función de la consistencia para un grado de refino de 19 °SR.

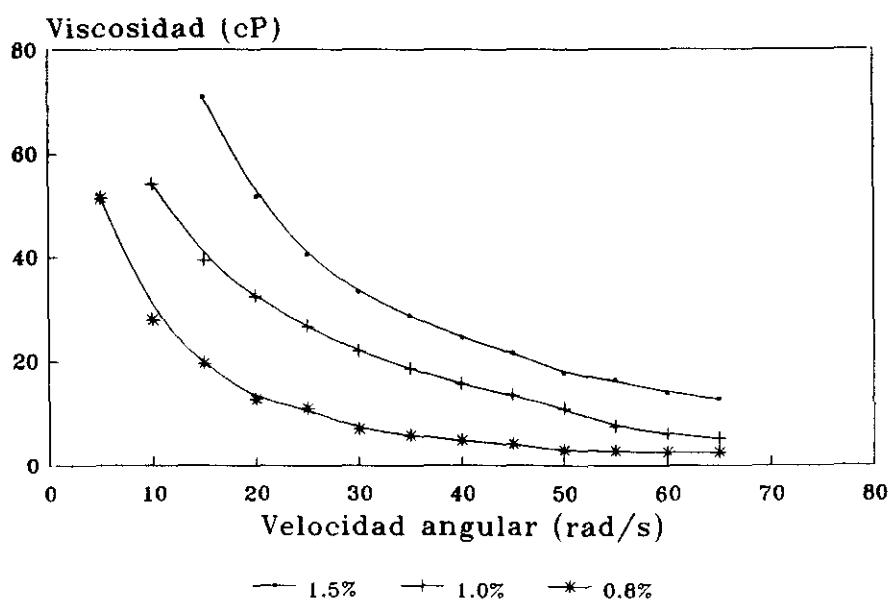
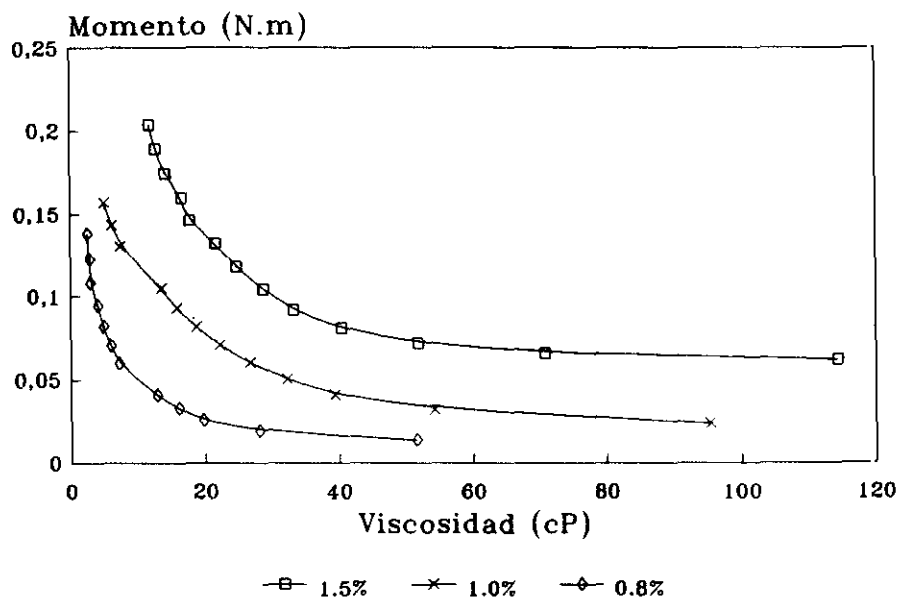


Figura 5.4.13.- Representación de $M-\mu$ y $\mu-w$ en función de la consistencia para un grado de refino de 56 °SR.

En general, se puede indicar que un aumento del grado de refino aumenta el grado de fibrilación de las fibras en suspensión, favoreciendo la formación de flóculos y de redes tridimensionales estables.

Con el objetivo de estudiar la evolución reológica y el comportamiento de las suspensiones con el tiempo, se estudia el par ofrecido por una suspensión de pasta de eucalipto de 1% de consistencia y un grado de refino de 36 °SR, para un gradiente de velocidad constante de 286 rpm, en función del tiempo. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 5.4.22.

Tabla 5.4.22.- Resultados experimentales del par y de la viscosidad en función del tiempo

Tiempo (min)	Momento (N.m)	Viscosidad (Cp)
40	0.0492	9.9
80	0.0488	9.6
120	0.0470	8.6
160	0.0466	8.4
200	0.0462	8.3
240	0.0465	8.2
280	0.0390	3.9

Los resultados muestran que existe una relajación de la suspensión, ya que a medida que transcurre el tiempo disminuye el par creado por la suspensión y por lo tanto la viscosidad (figura 5.4.14), característica típica de los fluidos viscoelásticos.

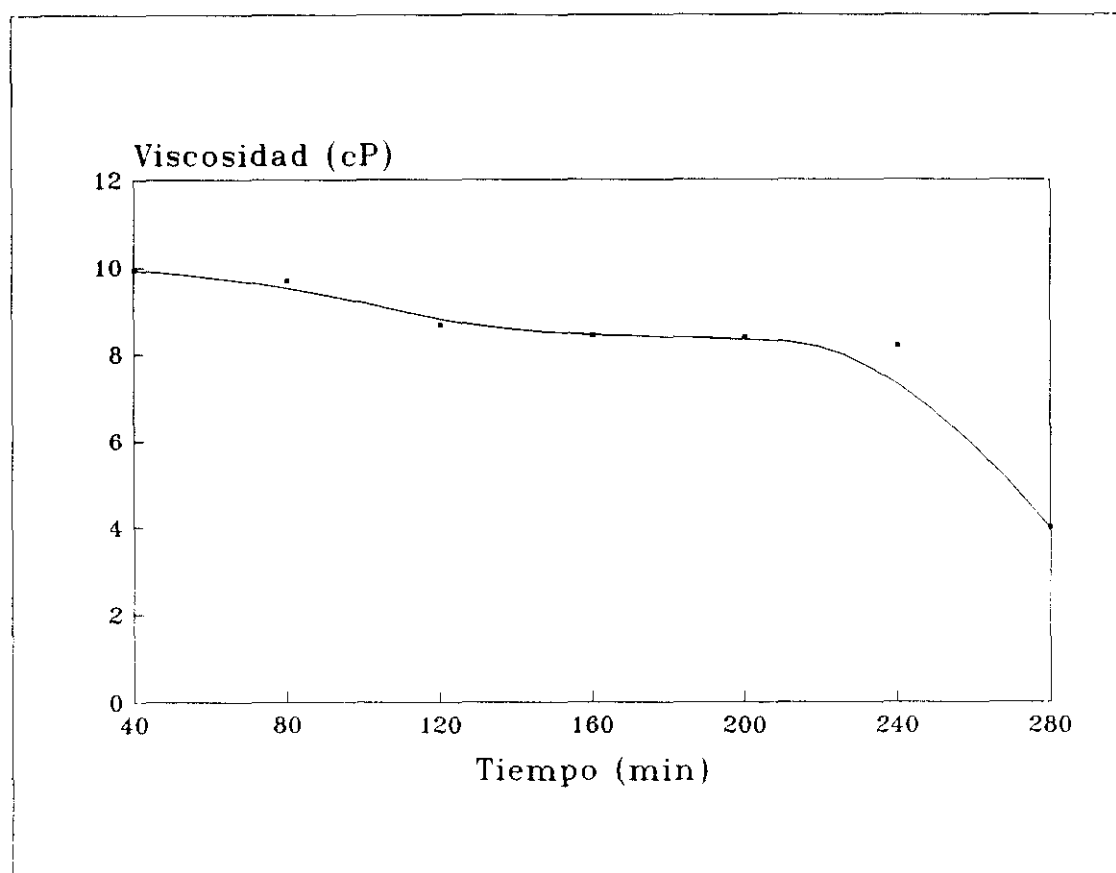


Figura 5.4.14.- Influencia del tiempo sobre el momento y la viscosidad de las suspensiones de pasta.

Con el fin de estudiar la influencia de las principales variables que tienen importancia desde el punto de vista reológico y su posible interacción, se llevó a cabo un diseño factorial de cuatro variables a dos niveles cada una, inferior "-" y superior "+", de acuerdo con las condiciones establecidas en la tabla 5.4.23.

Tabla 5.4.23.- Condiciones del diseño factorial 2^4

VARIABLES	NIVELES	
	-	+
Consistencia (A)	1%	1,5%
Refino (B)	36°SR	56°SR
Carga (C)	0%	15%
Longitud de fibras (D)	0,93 mm	2,78 mm

Las respuestas estudiadas en el diseño experimental han sido: el momento crítico de fluidez, el momento de disgregación total y la viscosidad obtenida una vez que el fluido se comporta como un fluido Newtoniano.

El planteamiento experimental de los dieciséis experimentos se resume en la tabla 5.4.24.

Tabla 5.4.24.- Planteamiento del diseño experimental 2^a.

Exp	Consistencia	Refino	Carga	Longitud
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Con el fin de disminuir el error experimental los experimentos se llevaron a cabo de forma aleatoria. Los resultados se presentan en las tablas 5.4.25 - 5.4.40.

Tabla 5.4.25.- Resultados experimentales del experimento 1.

w(rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.008	48.1
10	0.0147	45.9
15	0.0205	32.1
20	0.0270	24.9
25	0.0344	20.5
30	0.0426	16.7
35	0.0516	14.3
40	0.0614	12.5
45	0.0719	10.9
50	0.0834	9.3
55	0.0955	7.9
60	0.1085	6.8
65	0.1223	6.4
70	0.1369	5.4

Tabla 5.4.26.- Resultados experimentales del experimento 2.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0091	44.9
10	0.0156	24.3
15	0.0223	19.7
20	0.0310	13.9
25	0.0387	11.9
30	0.0465	10.1
35	0.0542	8.4
40	0.0620	6.2
45	0.0697	5.0
50	0.0775	3.6
55	0.0852	2.2
60	0.0930	2.1
65	0.1007	2.1

Tabla 5.4.27.- Resultados experimentales del experimento 3.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0143	50.5
10	0.0197	27.6
15	0.0259	19.4
20	0.0329	12.6
25	0.0407	10.1
30	0.0493	6.6
35	0.0587	5.3
40	0.0689	4.2
45	0.0799	3.3
50	0.0917	2.7
55	0.1043	2.1
60	0.1177	1.7
65	0.1319	1.2

Tabla 5.4.28.- Resultados experimentales del experimento 4.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0192	85.4
10	0.0222	45.8
15	0.0322	32.1
20	0.0416	24.9
25	0.0515	22.5
30	0.0616	16.7
35	0.0718	14.3
40	0.0820	12.5
45	0.0922	10.9
50	0.1025	9.3
55	0.1127	7.9
60	0.1230	6.8
65	0.1332	5.8

Tabla 5.4.29.- Resultados experimentales del experimento 5.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0107	38.6
10	0.0158	21.6
15	0.0218	15.3
20	0.0287	12.6
25	0.0364	10.7
30	0.0449	6.6
35	0.0543	5.3
40	0.0645	4.2
45	0.0756	3.4
50	0.0876	2.8
55	0.1004	2.5
60	0.1140	2.2
65	0.1285	1.7

Tabla 5.4.30.- Resultados experimentales del experimento 6.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0216	64.7
10	0.0218	32.1
15	0.0291	24.3
20	0.0383	19.3
25	0.0478	16.2
30	0.0573	13.5
35	0.0668	11.4
40	0.0764	9.7
45	0.0859	7.6
50	0.0955	5.0
55	0.1050	4.7
60	0.1146	4.3
65	0.1241	3.4

Tabla 5.4.31.- Resultados experimentales del experimento 7.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0163	62.1
10	0.0226	34.9
15	0.0297	25.1
20	0.0374	20.4
25	0.0457	16.8
30	0.0546	13.8
35	0.0643	11.3
40	0.0745	8.0
45	0.0855	5.9
50	0.0971	5.2
55	0.1093	2.9
60	0.1221	2.5
65	0.1357	1.7

Tabla 5.4.32.- Resultados experimentales del experimento 8.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0231	100.5
10	0.0335	95.7
15	0.0431	42.1
20	0.0545	35.0
25	0.0669	24.5
30	0.0798	19.7
35	0.0929	16.9
40	0.1060	14.6
45	0.1193	12.9
50	0.1325	10.9
55	0.1457	9.8
60	0.1590	8.8
65	0.1722	8.0

Tabla 5.4.33.- Resultados experimentales del experimento 9.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0111	39.2
10	0.0177	24.9
15	0.0254	19.5
20	0.0340	17.3
25	0.0437	15.4
30	0.0543	13.5
35	0.0659	11.9
40	0.0786	10.7
45	0.0922	9.7
50	0.1069	9.7
55	0.1225	9.5
60	0.1392	9.3
65	0.1490	9.2

Tabla 5.4.34.- Resultados experimentales del experimento 10.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0206	80.6
10	0.0265	42.6
15	0.0339	60.3
20	0.0429	25.4
25	0.0536	22.1
30	0.0657	19.5
35	0.0794	17.8
40	0.0946	16.4
45	0.1114	15.5
50	0.1297	13.9
55	0.1496	14.0
60	0.1609	13.6
65	0.1710	13.4

Tabla 5.4.35.- Resultados experimentales del experimento 11.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0142	54.6
10	0.0208	31.1
15	0.0286	23.6
20	0.0381	21.0
25	0.0492	19.1
30	0.0620	17.6
35	0.0764	16.6
40	0.0925	15.7
45	0.1102	15.2
50	0.1296	14.3
55	0.1507	14.7
60	0.1627	14.6
65	0.1734	14.5

Tabla 5.4.36.- Resultados experimentales del experimento 12.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0239	95.6
10	0.0306	50.9
15	0.0388	36.5
20	0.0487	30.6
25	0.0601	26.5
30	0.0731	23.4
35	0.0877	21.5
40	0.1039	19.8
45	0.1218	18.7
50	0.1412	16.7
55	0.1622	16.9
60	0.1782	16.3
65	0.1849	16.1

Tabla 5.4.37.- Resultados experimentales del experimento 13.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0154	58.3
10	0.0212	29.8
15	0.0267	21.2
20	0.0350	18.2
25	0.0451	16.4
30	0.0571	14.9
35	0.0708	14.1
40	0.0863	13.4
45	0.1036	13.2
50	0.1228	12.4
55	0.1437	12.3
60	0.1566	12.1
65	0.1664	12.0

Tabla 5.4.38.- Resultados experimentales del experimento 14.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0292	118
10	0.0376	.2
15	0.0471	65.1
20	0.0576	46.9
25	0.0691	38.7
30	0.0815	32.6
35	0.0950	27.9
40	0.1095	24.7
45	0.1249	21.7
50	0.1414	19.6
55	0.1589	16.7
60	0.1677	16.2
65	0.1774	14.7

Tabla 5.4.39.- Resultados experimentales del experimento 15.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0176	67.6
10	0.0235	36.5
15	0.0311	26.8
20	0.0406	23.3
25	0.0519	20.9
30	0.0649	19.1
35	0.0798	18.0
40	0.0965	17.1
45	0.1150	16.6
50	0.1353	15.3
55	0.1574	15.9
60	0.1745	15.6
65	0.1813	15.4

Tabla 5.4.40.- Resultados experimentales del experimento 16.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0240	95.7
10	0.0313	52.2
15	0.0401	38.2
20	0.0506	32.3
25	0.0627	28.2
30	0.0763	25.1
35	0.0916	23.2
40	0.1085	21.4
45	0.1269	20.2
50	0.1470	18.2
55	0.1687	17.5
60	0.1829	17.2
65	0.1919	17.1

Los datos M-w para consistencia del 1% se ajustaron a la curva polinómica indicada anteriormente, mientras que para el caso de suspensiones de consistencia del 1.5% los datos se ajustaron a la curva exponencial. Los resultados del ajuste se recogen en las tablas 5.4.41 y 5.4.42 respectivamente. En todos los casos el índice de correlación fue superior a 0,9.

Tabla 5.4.41.- Ajuste de los datos experimentales de consistencia 1%.

EXP	a	b	c
1	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$7.57 \cdot 10^{-4}$	0.005520
3	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$8.40 \cdot 10^{-4}$	0.009740
5	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$7.74 \cdot 10^{-4}$	0.006390
7	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	0.010547
9	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	0.005430
11	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$7.41 \cdot 10^{-4}$	0.010080
13	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$4.05 \cdot 10^{-4}$	0.012540
15	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-4}$	0.013500

Tabla 5.4.42.- Ajuste de los datos experimentales de consistencia 1.5%

EXP	A ₁	A ₂	A ₃	b ₁	b ₂
2	7.21	-7.20	0.00155	0.6039	0.6044
4	7.28	-7.26	0.00205	0.2224	0.2226
6	7.76	-7.74	0.00191	0.4170	0.4190
8	7.88	-7.86	0.00265	0.1993	0.1997
10	7.80	-7.79	0.00217	0.1965	0.1965
12	7.80	-7.79	0.00248	0.1965	0.1965
14	7.80	-7.79	0.00282	0.1965	0.1965
16	7.80	-7.79	0.00260	0.1965	0.1965

La tabla 5.4.43 recoge los resultados obtenidos del momento crítico de fluencia, del momento de disgregación total y de la viscosidad, cuando la suspensión se comporta como un fluido Newtoniano, para cada experimento.

Tabla 5.4.43.- Resultados del diseño experimental

EXP	M_c (N.m)	M_e (N.m)	Viscosidad (cP)	A B C D
1	0,0038	0,0212	0.92	- - - -
2	0,0046	0,0235	2.05	+ - - -
3	0,0045	0,0236	1.27	- + - -
4	0,0104	0,0239	2.63	+ + - -
5	0,0033	0,0302	1.00	- - + -
6	0,0123	0,0388	2.46	+ - + -
7	0,0049	0,0343	1.54	- + + -
8	0,0160	0,0390	3.53	+ + + -
9	0,0108	0,0504	18.39	- - - +
10	0,0189	0,0543	30.24	+ - - +
11	0,0144	0,0525	25.20	- + - +
12	0,0239	0,0591	38.80	+ + - +
13	0,0176	0,0633	22.65	- - + +
14	0,0222	0,0698	33.06	+ - + +
15	0,0226	0,0761	28.11	- + + +
16	0,0317	0,0834	40.91	+ + + +

El análisis de los resultados se realiza con el fin de obtener una ecuación que permita calcular la viscosidad de las suspensiones de pasta en función de la longitud media de las fibras, de la consistencia, del grado de refino y de la presencia de cargas.

Al igual que en los casos anteriores el estudio estadístico del diseño experimental se realiza utilizando el programa Statgraphics 5.0.

Para establecer la linealidad de la viscosidad con las variables estudiadas, se ha llevado a cabo el estudio de los puntos centrales, cuyas condiciones experimentales son:

Consistencia: 1,25%

Grado de refino: 46°SR

Carga: 7,5% CaCO_3

Longitud de fibras: 1,85 mm

Con el fin de calcular el error puro los puntos centrales se replican cuatro veces, los resultados experimentales obtenidos se presentan en las tablas 5.4.44-5.4.47.

Tabla 5.4.44.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 1.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0239	95.4
10	0.0329	55.4
15	0.0434	42.2
20	0.0553	36.7
25	0.0688	32.4
30	0.0837	29.0
35	0.1002	26.9
40	0.1182	24.8
45	0.1376	23.8
50	0.1586	20.8
55	0.1811	21.2
60	0.2050	20.1

Tabla 5.4.45.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 2.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0255	102.2
10	0.0337	57.2
15	0.0435	42.5
20	0.0549	40.5
25	0.0679	36.3
30	0.0826	31.8
35	0.0988	28.4
40	0.1170	26.3
45	0.1360	24.3
50	0.1570	23.0
55	0.1797	20.4
60	0.2039	20.8

Tabla 5.4.46.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 3.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0252	100.7
10	0.0332	56.1
15	0.0428	41.6
20	0.0541	35.5
25	0.0669	31.1
30	0.0813	27.6
35	0.1150	25.7
40	0.1342	23.7
45	0.1551	22.5
50	0.1775	19.9
55	0.2015	20.4
60	0.2272	19.4

Tabla 5.4.47.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 4.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0248	99.3
10	0.0335	56.7
15	0.0436	42.5
20	0.0552	36.6
25	0.0684	32.1
30	0.0830	28.6
35	0.0991	26.5
40	0.1168	24.3
45	0.1359	22.9
50	0.1565	20.3
55	0.1787	20.6
60	0.2023	19.6

El ajuste de los datos obtenidos para los puntos centrales se resumen en la tabla 5.4.48.

Tabla 5.4.48.- Resultados del ajuste de los puntos centrales

EXP	a	b	c	M_o (N·m)	M_t (N·m)	μ (cP)
1	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	0.016498	0,0165	0,0553	20.68
2	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.018896	0,0189	0,0549	20.38
3	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	0.018728	0,0187	0,0541	19.91
4	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	0.017702	0,0177	0,0524	20.17

Las respuestas consideradas para el diseño experimental son el momento crítico de fluidez, M_o , el momento de disgregación de la red tridimensional, M_t y la viscosidad una vez alcanzado el régimen turbulento, μ .

En primer lugar se realiza el cálculo de la curvatura, a partir de los datos de viscosidad, para determinar si los efectos calculados se pueden ajustar a un modelo lineal, pues en caso contrario sería necesario el estudio de los denominados puntos estrella. Los estudios de la curvatura se realizan a partir de los puntos centrales del diseño y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.4.49.

Tabla 5.4.49.- Estimación del efecto de curvatura

	Grados de libertad	F
Curvatura	1	606.55
Error total	3	0.07

Para una probabilidad del 5% y 1 y 3 grados de libertad, el valor teórico de la distribución F es de 10.3, valor muy inferior al obtenido experimentalmente (606.55). Esto indica que la curvatura en los efectos no es debida al azar, y por tanto los datos experimentales no se pueden ajustar a un modelo lineal.

Para obtener un modelo matemático que represente la influencia de las variables estudiadas sobre la viscosidad de las suspensiones de

pasta, es necesario ampliar el diseño de experimentos mediante el estudio de los puntos estrella. Las condiciones experimentales de dichos puntos se especifican en la tabla 5.4.50.

Tabla 5.4.50.- Condiciones de experimentación de los puntos estrella.

EXP	Consistencia (%)	Refino (°SR)	Carga (%)	Longitud (mm)
17	- 1	0	0	0
18	1	0	0	0
19	0	- 1	0	0
20	0	1	0	0
21	0	0	- 1	0
22	0	0	1	0
23	0	0	0	- 1
24	0	0	0	1

Los datos experimentales obtenidos con el viscosímetro del momento ofrecido por la suspensión, en función de la velocidad angular, para los puntos estrella se recogen en las tablas 5.4.51-5.4.58.

Tabla 5.4.51.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 17.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0052	13.6
10	0.0109	11.3
15	0.0184	10.7
20	0.0275	11.4
25	0.0384	11.8
30	0.0509	11.7
35	0.0652	11.6
40	0.0811	11.6
45	0.0988	11.7
50	0.1181	11.2
55	0.13921	11.5
60	0.1619	11.5

Tabla 5.4.52.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 18.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0076	24.3
10	0.0146	18.7
15	0.0233	16.9
20	0.0336	16.9
25	0.0456	16.7
30	0.0592	16.1
35	0.0745	15.8
40	0.0914	15.3
45	0.1100	15.1
50	0.1302	14.1
55	0.1521	14.7
60	0.1756	11.4

Tabla 5.4.53.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 19.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0206	81.0
10	0.0279	45.4
15	0.0362	33.2
20	0.0457	27.9
25	0.0562	23.9
30	0.0679	20.7
35	0.0806	18.4
40	0.0945	16.4
45	0.1094	14.9
50	0.1255	12.9
55	0.1426	12.7
60	0.1609	11.2

Tabla 5.4.54.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 20.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0237	94.4
10	0.0318	53.4
15	0.0414	39.8
20	0.0523	33.9
25	0.0646	29.6
30	0.0784	26.2
35	0.0935	17.4
40	0.1101	21.9
45	0.1280	20.6
50	0.1474	18.1
55	0.1681	18.3
60	0.1903	17.2

Tabla 5.4.55.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 21.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0241	96.1
10	0.0306	51.0
15	0.0388	36.5
20	0.0486	30.6
25	0.0600	26.4
30	0.0729	23.3
35	0.0875	21.4
40	0.1037	19.7
45	0.1215	18.6
50	0.1408	16.6
55	0.1618	16.9
60	0.1844	16.0

Tabla 5.4.56.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 22.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0243	97.0
10	0.0320	53.7
15	0.0412	39.5
20	0.0518	33.5
25	0.0640	29.2
30	0.0777	25.9
35	0.0929	23.8
40	0.1096	21.8
45	0.1278	20.5
50	0.1475	18.2
55	0.1687	18.5
60	0.1914	17.4

Tabla 5.4.57.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 23.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0155	58.9
10	0.0202	30.0
15	0.0259	20.2
20	0.0327	16.1
25	0.0405	13.3
30	0.0494	10.9
35	0.0593	9.1
40	0.0703	7.7
45	0.0823	6.7
50	0.0954	5.8
55	0.1095	3.7
60	0.1247	3.2
60	0.1409	2.7

Tabla 5.4.58.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 24.

w (rad/s)	Momento (N.m)	Viscosidad (cP)
5	0.0295	119.7
10	0.0391	68.0
15	0.0509	51.9
20	0.0650	45.5
25	0.0814	40.9
30	0.1000	37.6
35	0.1209	35.9
40	0.1440	34.0
45	0.1693	33.1
50	0.1970	29.9
55	0.2268	31.4
60	0.2589	30.9

A partir de los datos experimentales M-w se determina el momento crítico de fluidez, M_0 , el momento de disgregación total, M_t , y el valor de la viscosidad, μ . Dichos datos se resumen en la tabla 5.4.59.

Tabla 5.4.59.- Resultados de M_0 , M_t y viscosidad de los puntos estrella.

EXP	M_0 (Nm)	M_t (Nm)	μ (cP)
17	0,0117	0,0212	11,51
18	0,0228	0,0235	14,36
19	0,0145	0,0236	12,26
20	0,0169	0,0239	18,00
21	0,0191	0,0302	16,50
22	0,0181	0,0388	18,32
23	0,0119	0,0343	2,96
24	0,0222	0,0390	30,7

A partir del análisis estadístico del diseño experimental ampliado se estiman los efectos. Los resultados se recogen en la tabla

5.4.60, considerando el momento crítico de fluidez, el momento de disgregación total y la viscosidad como la respuesta del modelo, respectivamente.

Tabla 5.4.60.- Efectos estimados para cada respuesta.

Efecto	M_c ($\cdot 10^{-4}$)	M_t ($\cdot 10^{-4}$)	Viscosidad
Media	181,2+/-7,1	523,2+/-12,6	17,79+/-0,11
A: Consistencia	76,8+/-9,7	53,8+/-17,1	6,38+/-0,15
B: Refino	41,4+/-9,7	49,6+/-17,1	4,11+/-0,15
C: Carga	42,6+/-9,7	143,0+/-17,1	1,74+/-0,15
D: Longitud	124,9+/-9,7	340,0+/-17,1	27,74+/-0,15
AB	16,2+/-10,3	-2,7+/-18,2	0,61+/-0,16
AC	11,7+/-10,3	17,4+/-18,2	- 0,16+/-0,16
AD	5,8+/-10,3	10,4+/-18,2	5,34+/-0,16
BC	6,2+/-10,3	26,3+/-18,2	- 0,17+/-0,16
BD	14,1+/-10,3	32,7+/-18,2	3,27+/-0,16
CD	16,0+/-10,3	32,6+/-18,2	1,30+/-0,16
AA	-19,4+/-25,6	-32,9+/-45,3	- 6,38+/-0,41
BB	-49,9+/-25,6	-51,2+/-45,3	- 1,99+/-0,41
CC	8,0+/-25,6	-30,1+/-45,3	2,57+/-0,41
DD	-23,4+/-25,6	-6,9+/-45,3	1,40+/-0,40

El estudio de los datos obtenidos junto con el análisis de varianza y la gráfica de Pareto estandarizada, permite seleccionar los efectos más significativos para cada respuesta. Las figuras 5.4.16, 5.4.17 y 5.4.18 muestran las gráficas de Pareto para el análisis del momento crítico de fluencia, del momento de disgregación total y de la viscosidad. En la gráfica de Pareto se representan los efectos ordenados de mayor a menor, en valor absoluto, frente a su valor normalizado. En dicho gráfico aparece una línea que determina los efectos que deben considerarse para el modelo.

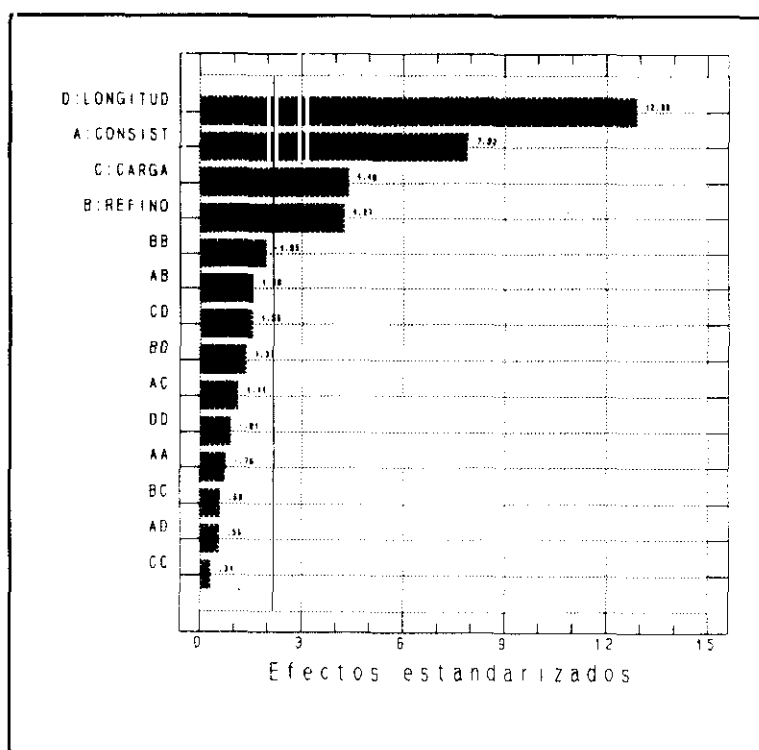


Figura 5.4.15.- Gráfica de Pareto estandarizada para M_c .

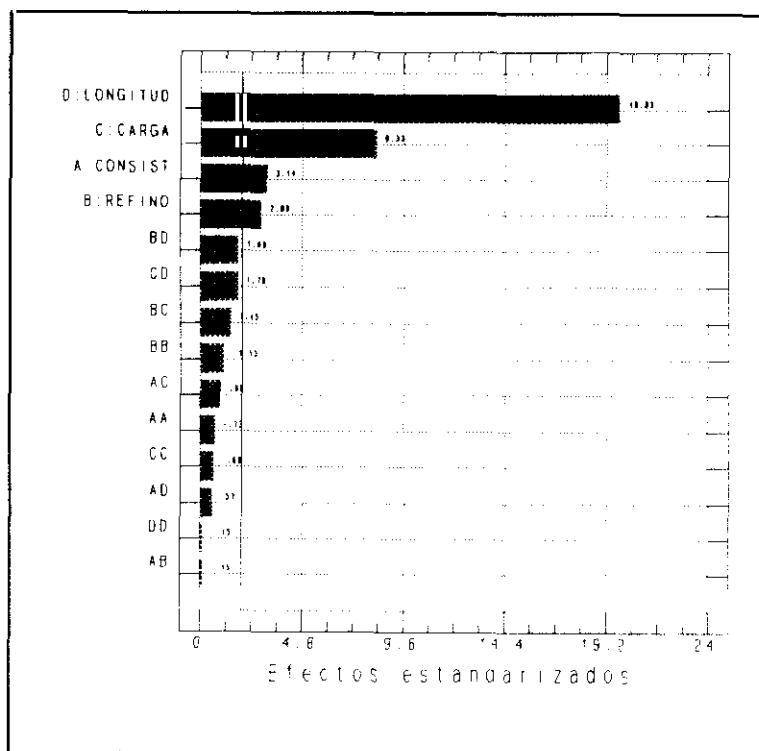


Figura 5.4.16.- Gráfica de Pareto estandarizada para M_t .

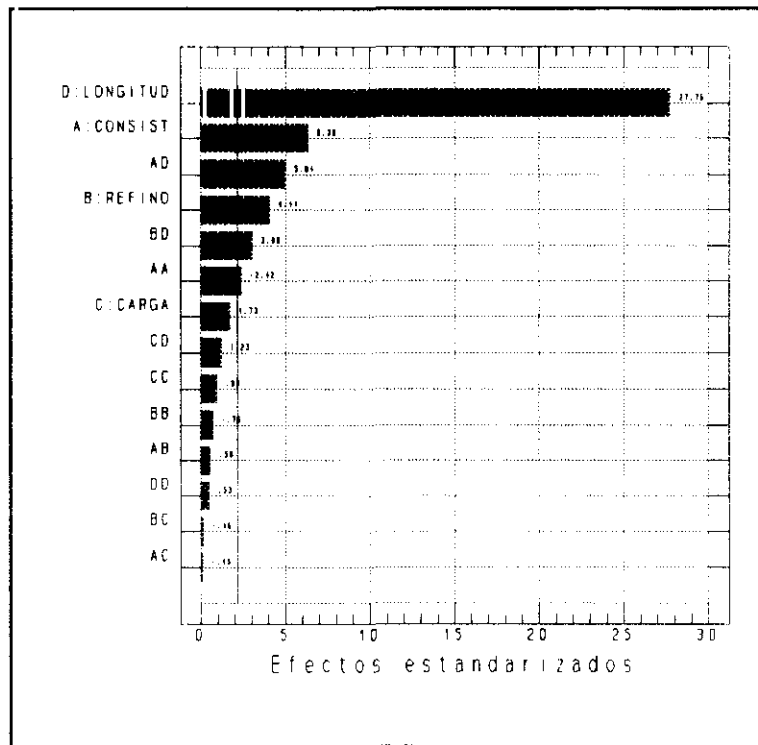


Figura 5.4.17.- Gráfica de Pareto para la viscosidad.

Una vez seleccionados los efectos a considerar se determinan los modelos matemáticos para cada respuesta:

$$M_o = 0,018 + 0,0038A + 0,0021B + 0,0021C + 0,0063D$$

$$M_t = 0,052 + 0,0027A + 0,0025B + 0,0071C + 0,0169D$$

$$\mu = -17,79 - 3,19A^2 + 3,19A + 2,05B + 13,87D + 2,67AD + 1,63BD$$

A continuación se realizan las pruebas de diagnóstico con el fin de determinar la bondad del modelo. Las figuras 5.4.19, 5.4.20 y 5.4.21 representan los valores experimentales frente a los valores calculados por el modelo, para cada una de las respuestas. Se observa que la mayoría de los puntos se ajustan a una recta por lo que los tres modelos se consideran adecuados.

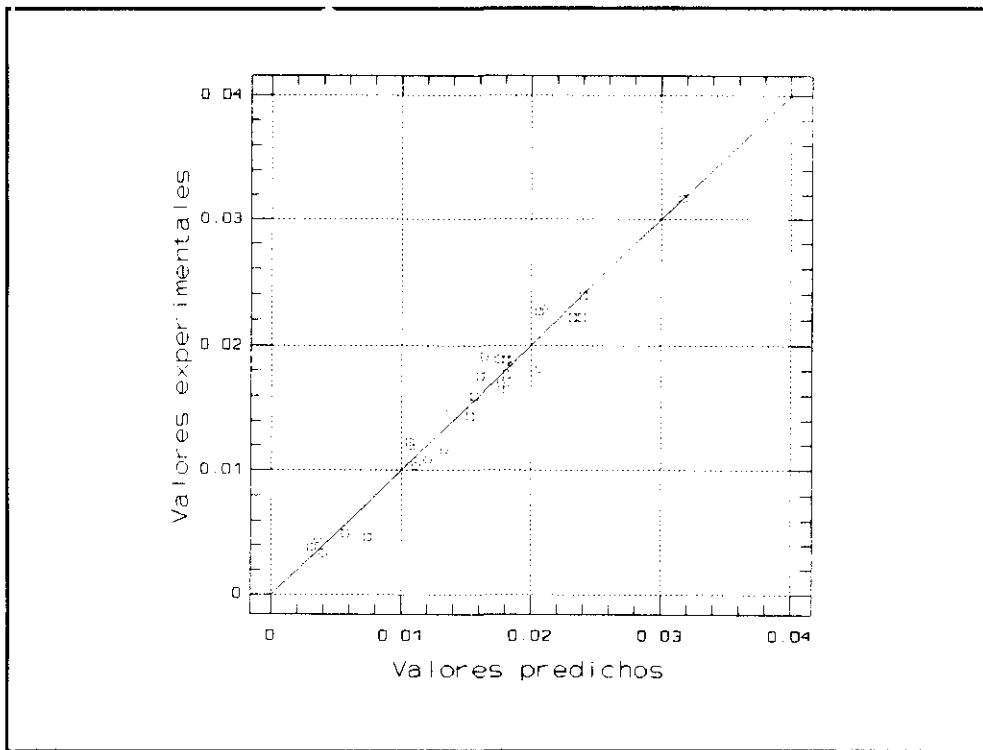


Figura 5.4.18.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para M_0 .

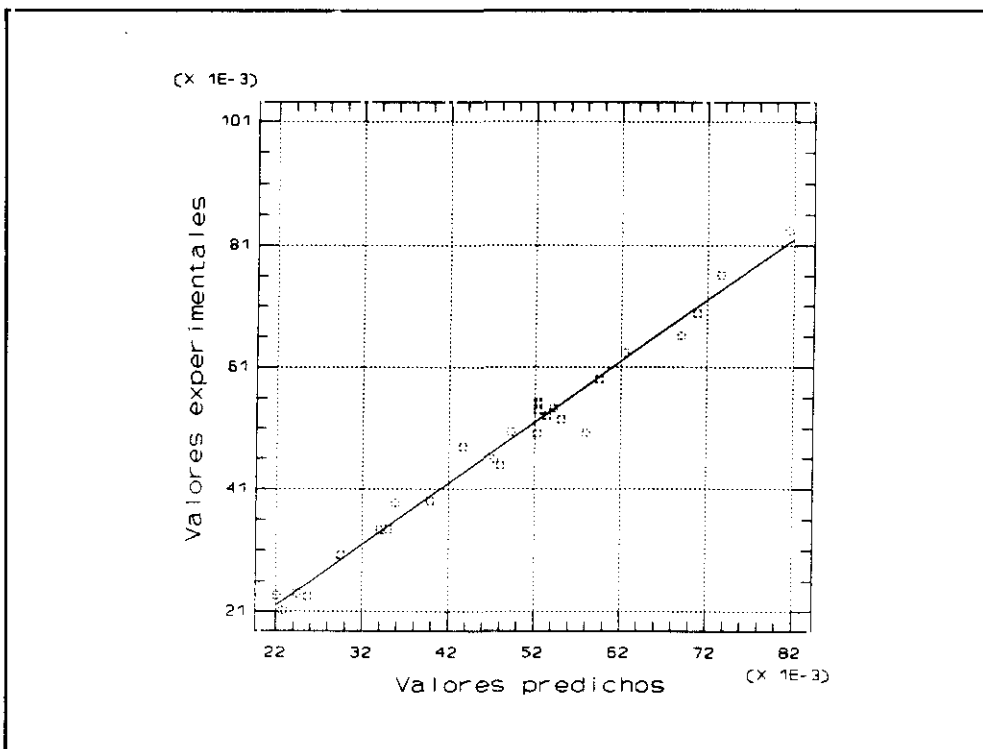


Figura 5.4.19.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para M_1 .

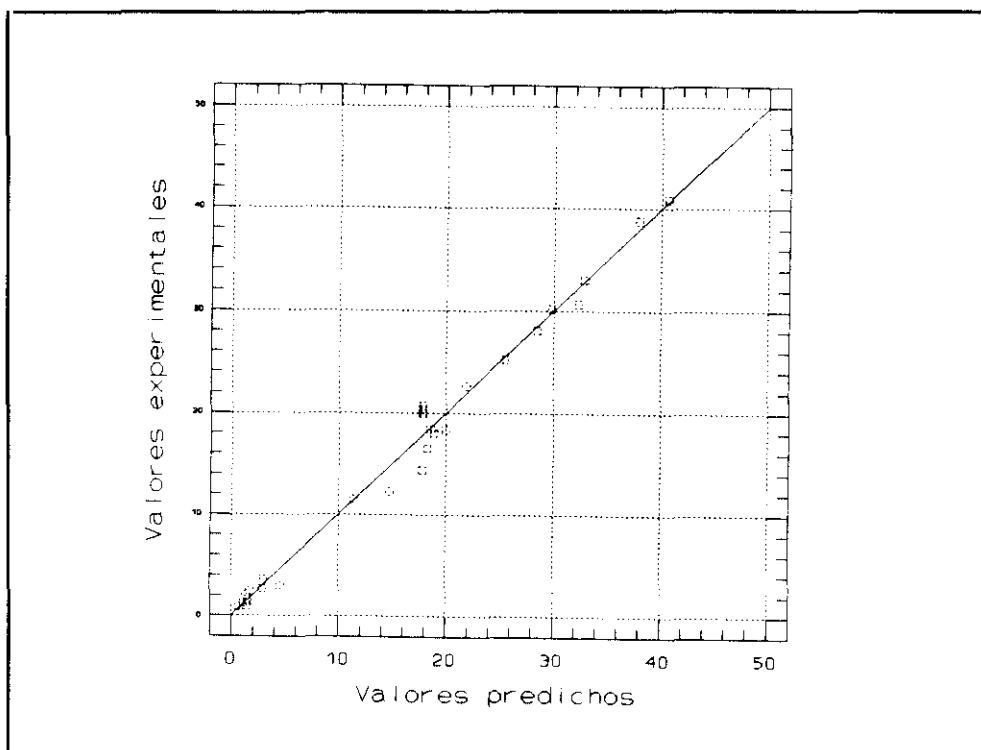


Figura 5.4.20.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para la viscosidad.

Con el fin de estudiar los residuos, es decir, la diferencia entre el valor experimental y el calculado con el modelo, se representa la gráfica de probabilidad normal de los residuos para cada respuesta estudiada (figuras 5.4.22, 5.4.23 y 5.4.24). Se observa, que en todos los casos, los residuos se encuentran cerca de la línea diagonal, confirmando así la selección de los efectos significativos.

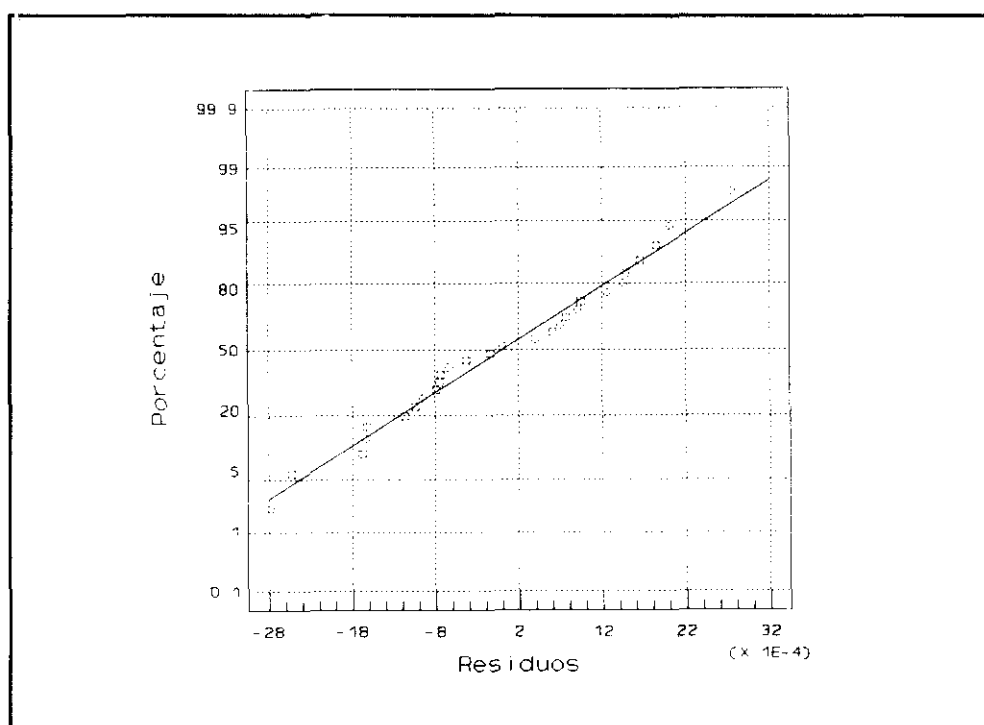


Figura 5.4.21.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos para M_0 .

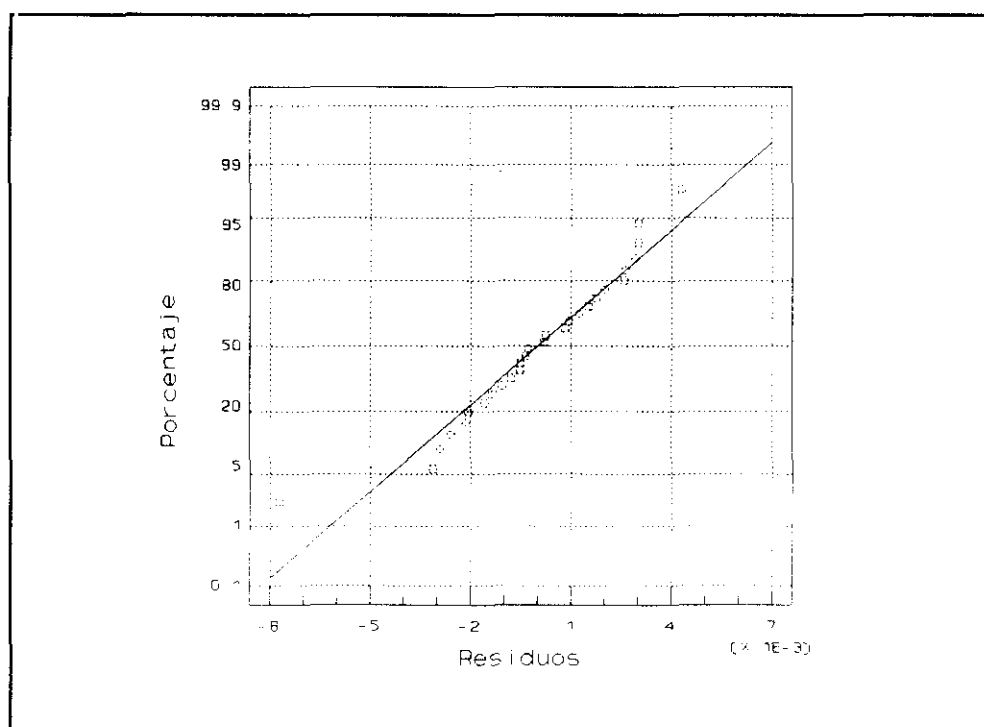


Figura 5.4.22.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos para M_t .

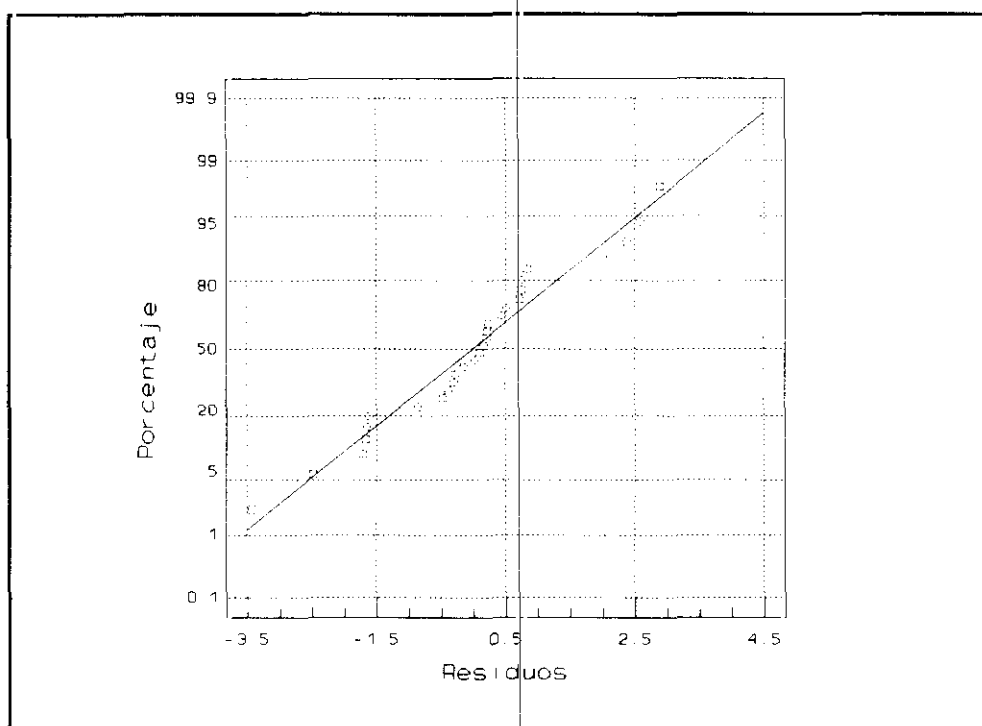


Figura 5.4.23.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos para la viscosidad.

A partir de la caracterización reológica de las suspensiones de pasta de papel se pone de manifiesto que la relación entre la viscosidad de la pasta, la consistencia, el grado de refino y la longitud de las fibras.

A su vez existe una relación entre la formación de la hoja y el índice de floculación así como una relación entre el índice de floculación y la viscosidad, por tanto, sería posible controlar la formación a través del control de la viscosidad de las suspensiones.

A partir de estas consideraciones, se trabaja actualmente en el desarrollo de algoritmos de control, que permitan llevar la suspensión de pastas que se alimentan a la máquina de papel, de características biométricas dadas, y de un grado de refino dado, a unas condiciones de flujo en las que se alcance el grado de floculación adecuado a una menor formación de la hoja.

5.4.3.3.- Influencia de los distintos tipos de floculantes

Como ya se ha indicado, el fenómeno de floculación se puede producir mediante distintos mecanismos, en función del tipo de floculante utilizado, de su peso molecular, de la carga que presente, de las características de los sólidos en suspensión, de las condiciones de pH y conductividad del medio, etc.

Los flóculos formados por distintos mecanismos presentan unas características reológicas diferentes. Los flóculos blandos son fáciles de romper bajo la acción de fuerzas de cizalla y una vez que cesa la perturbación pueden reflocular, mientras que, para disgregar los flóculos duros, son necesarias altas fuerzas de cizalla y una vez disgregados es difícil que se produzca la refloculación.

En el estudio de sistemas puros se puede predecir el tipo de flóculos formados por cada floculante, sin embargo, en las muestras objeto de estudio, los mecanismos de floculación varían en función de las características del medio. Asimismo, existe una interferencia entre los distintos mecanismos, aunque predomine alguno de ellos, de forma que los flóculos obtenidos pueden presentar comportamientos intermedios a los mencionados anteriormente.

Con el objetivo de conocer el comportamiento reológico de los distintos floculantes, cuando se dosifican a las suspensiones de pasta de papel, se ha llevado a cabo el estudio reológico de una suspensión de mezcla de pasta de 70% de eucalipto y 30% de pino, para una consistencia del 1%, una concentración de carbonato cálcico del 15% y un grado de refino de 36 °SR, cuando se dosifica polietilenimina, Bubond, poliacrilamida o Redifloc, en las mismas condiciones que los estudios electrocinéticos. La conductividad, en todos los casos fue de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Con el objetivo de estudiar el grado de refloculación del sistema se han llevado a cabo dos ciclos de subida. Cada ensayo consiste en la determinación del momento ofrecido por la suspensión al aumentar la velocidad de agitación. Una vez alcanzado el régimen turbulento, se deja reposar la suspensión durante el tiempo de refloculación (5 minutos) y se determina el momento frente a la velocidad angular, nuevamente. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en las tablas 5.4.61-5.4.65.

Tabla 5.4.61.- Estudio de refloculación sin floculante.

w (rad/s)	Subida 1		Subida 2	
	M (N.m)	μ (cP)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0062	18.9	0.0166	59.6
10	0.0127	15.4	0.0228	40.5
15	0.0206	14.0	0.0305	29.7
20	0.0299	13.1	0.0399	24.5
25	0.0405	12.7	0.0508	21.4
30	0.0524	12.4	0.0634	19.4
35	0.0657	12.2	0.0775	18.0
40	0.0803	11.9	0.0933	17.0

Tabla 5.4.62.- Estudio de refloculación para la PEI.

w (rad/s)	Subida 1		Subida 2	
	M (N.m)	μ (cP)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0134	52.2	0.0099	38.1
10	0.0199	33.3	0.0167	25.4
15	0.0278	25.4	0.0247	20.5
20	0.0372	21.4	0.0341	17.9
25	0.0480	18.9	0.0448	16.1
30	0.0603	17.2	0.0569	14.8
35	0.0740	15.9	0.0703	13.8
40	0.0891	14.9	0.0850	12.9

Tabla 5.4.63.- Estudio de refloculación para el Bubond.

w (rad/s)	Subida 1		Subida 2	
	M (N.m)	μ (cP)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0130	51.2	0.0113	45.3
10	0.0197	32.8	0.0176	27.6
15	0.0277	25.3	0.0253	21.5
20	0.0370	21.2	0.0346	18.5
25	0.0477	18.7	0.0454	16.6
30	0.0597	16.8	0.0578	15.4
35	0.0731	15.4	0.0717	14.6
40	0.0878	14.3	0.0871	13.9

Tabla 5.4.64.- Estudio de refloculación para la PAM

w (rad/s)	Subida 1		Subida 2	
	M (N.m)	μ (cP)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0179	125.2	0.0147	55.2
10	0.0273	50.3	0.0239	43.2
15	0.0383	42.1	0.0347	36.4
20	0.0509	37.1	0.0470	32.7
25	0.0652	34.1	0.0609	30.3
30	0.0811	32.0	0.0764	28.6
35	0.0987	30.4	0.0934	27.3
40	0.118	29.3	0.112	26.3

Tabla 5.4.65.- Estudio de refloculación para el Redifloc.

w (rad/s)	Subida 1		Subida 2	
	M (N.m)	μ (cP)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0088	55.6	0.0117	47.3
10	0.0149	40.0	0.0198	33.0
15	0.0320	32.0	0.0297	28.5
20	0.0430	28.1	0.0415	26.3
25	0.0556	25.6	0.0550	25.1
30	0.0699	24.0	0.0703	24.3
35	0.0859	22.9	0.0875	23.9
40	0.1034	22.2	0.01064	23.5

En la figura 5.4.24 se representan las curvas M-w del primer y segundo ciclo, en función de los floculantes empleados.

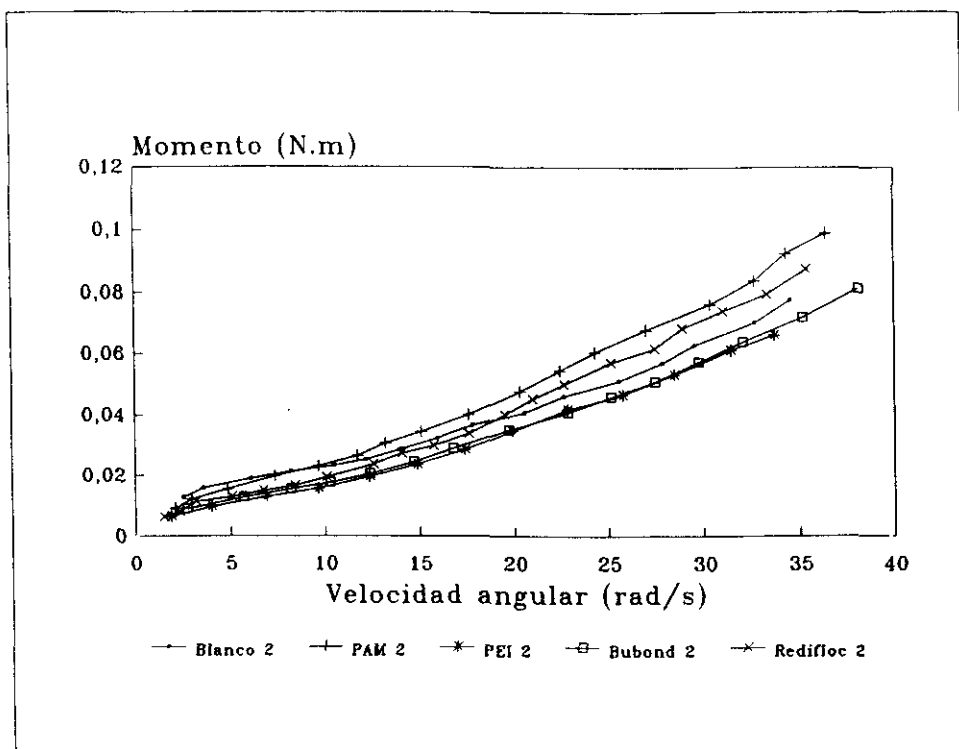
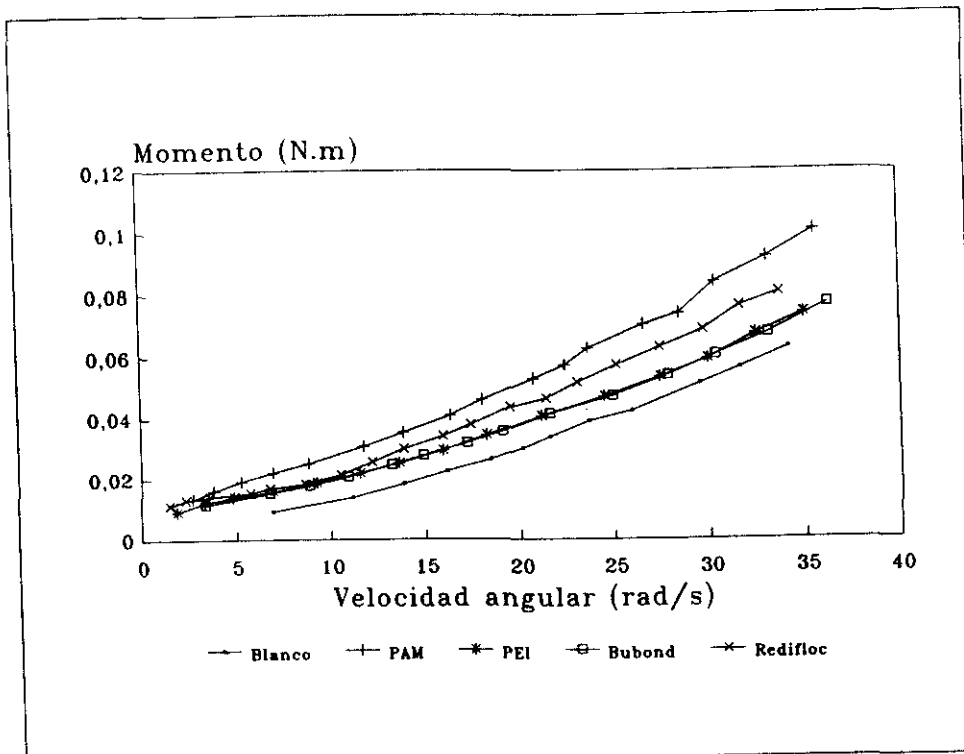


Figura 5.4.24.- Representación M-w en función del floculante empleado.

Como se puede apreciar en la gráfica anterior, la adición de cualquier tipo de floculante aumenta el grado de floculación del sistema. Asimismo se aprecia que al añadir PAM, se obtiene un momento superior al obtenido con los demás floculantes, debido a que los flóculos formados son mas grandes y ofrecen una mayor resistencia al flujo. El comportamiento reológico de las suspensiones en presencia de PEI y Bubond es muy similar, debido a que presentan mecanismos de floculación semejantes.

El estudio de los distintos tipos de flóculos formados, en función del tipo de floculante utilizado, también se puede abordar desde el punto de vista de la turbidez. De este modo se han llevado a cabo una serie de experimentos en el vaso de drenaje dinámico de Britt, o DDJ, estudiando la evolución de la turbidez en función del grado de agitación. Asimismo, una vez alcanzado el régimen turbulento se deja reposar la suspensión durante el tiempo de experimentación y se vuelve a estudiar la evolución de la turbidez. Los ensayos se llevaron a cabo para la misma pasta y en las mismas condiciones que los experimentos anteriores. Los resultados obtenidos para el estudio de los distintos floculantes se resumen en la figura 5.4.25.

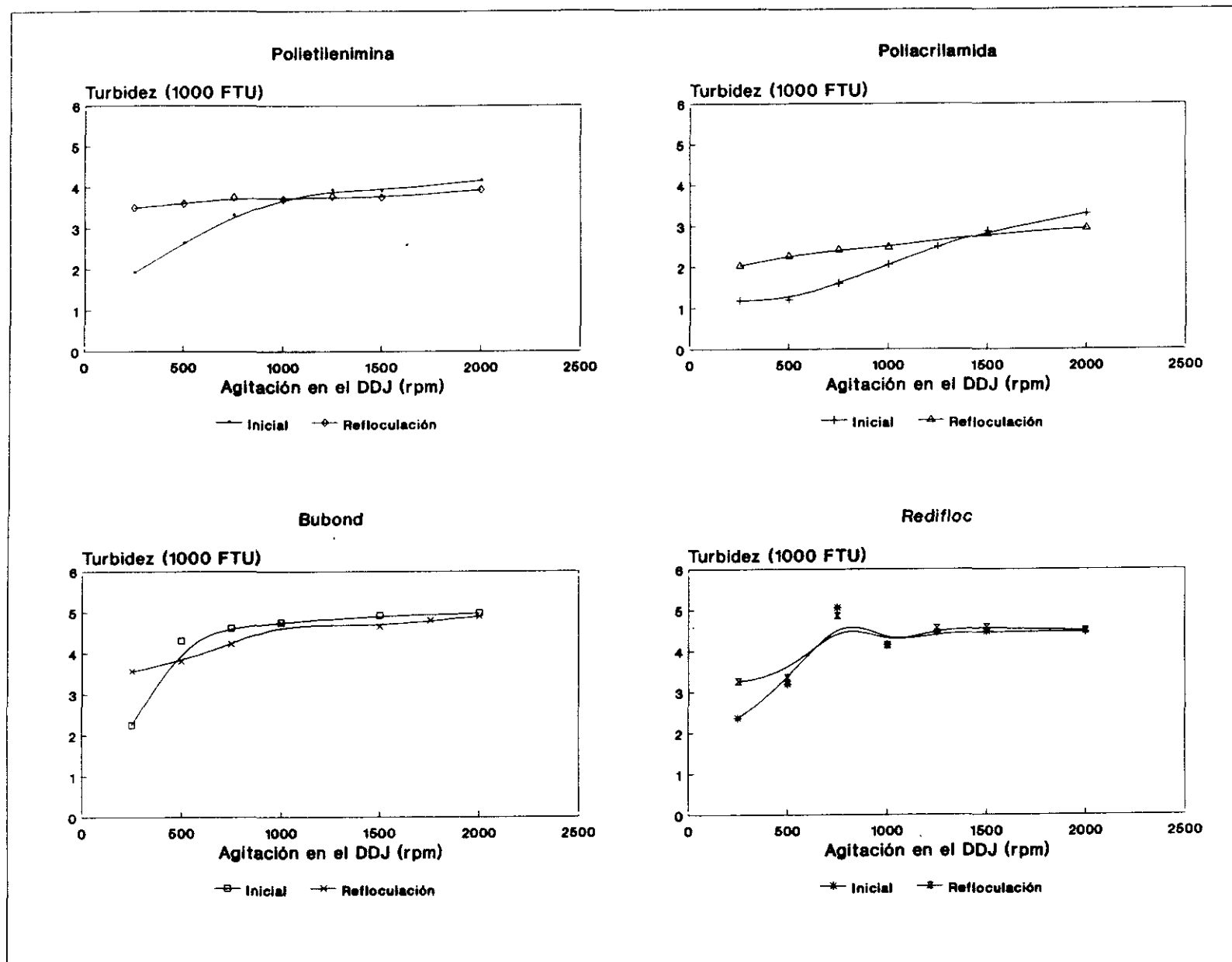


Figura 5.4.25.- Efecto de la agitación sobre la turbidez
en función del tipo de floculante utilizado.

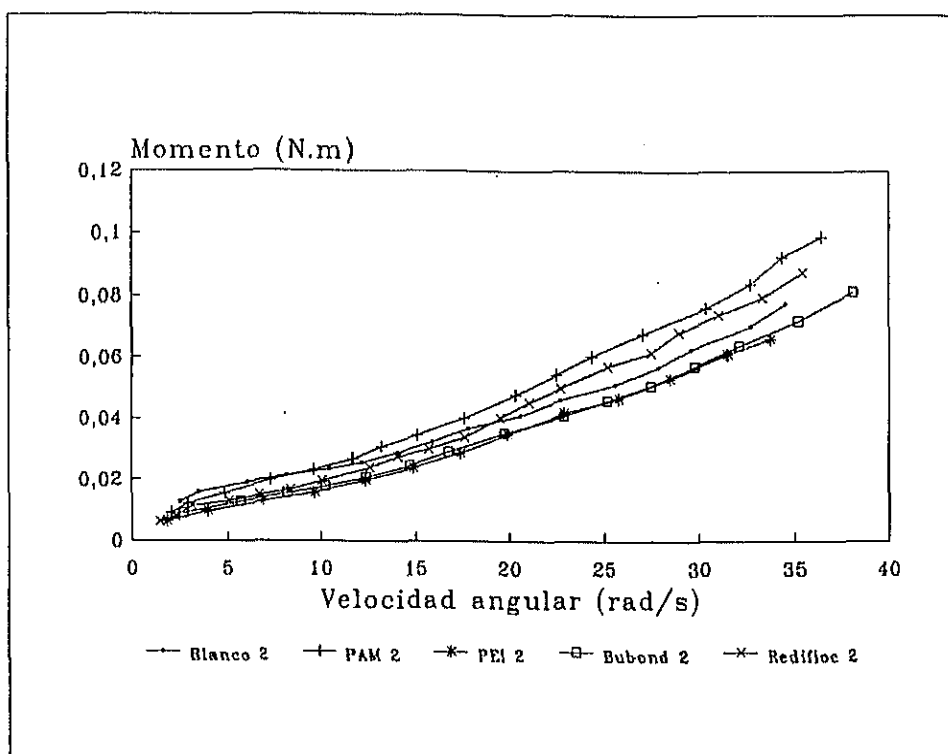
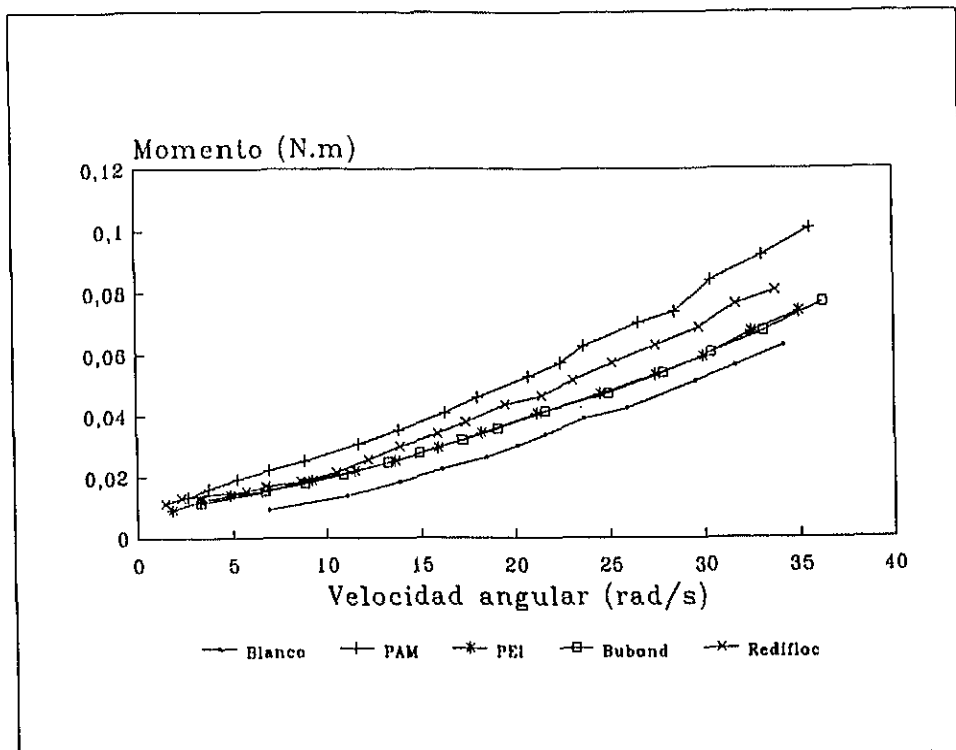


Figura 5.4.24.- Representación M-w en función del floculante empleado.

Como se puede apreciar en la gráfica anterior, la adición de cualquier tipo de floculante aumenta el grado de floculación del sistema. Asimismo se aprecia que al añadir PAM, se obtiene un momento superior al obtenido con los demás floculantes, debido a que los flóculos formados son mas grandes y ofrecen una mayor resistencia al flujo. El comportamiento reológico de las suspensiones en presencia de PEI y Bubond es muy similar, debido a que presentan mecanismos de floculación semejantes.

El estudio de los distintos tipos de flóculos formados, en función del tipo de floculante utilizado, también se puede abordar desde el punto de vista de la turbidez. De este modo se han llevado a cabo una serie de experimentos en el vaso de drenaje dinámico de Britt, o DDJ, estudiando la evolución de la turbidez en función del grado de agitación. Asimismo, una vez alcanzado el régimen turbulento se deja reposar la suspensión durante el tiempo de experimentación y se vuelve a estudiar la evolución de la turbidez. Los ensayos se llevaron a cabo para la misma pasta y en las mismas condiciones que los experimentos anteriores. Los resultados obtenidos para el estudio de los distintos floculantes se resumen en la figura 5.4.25.

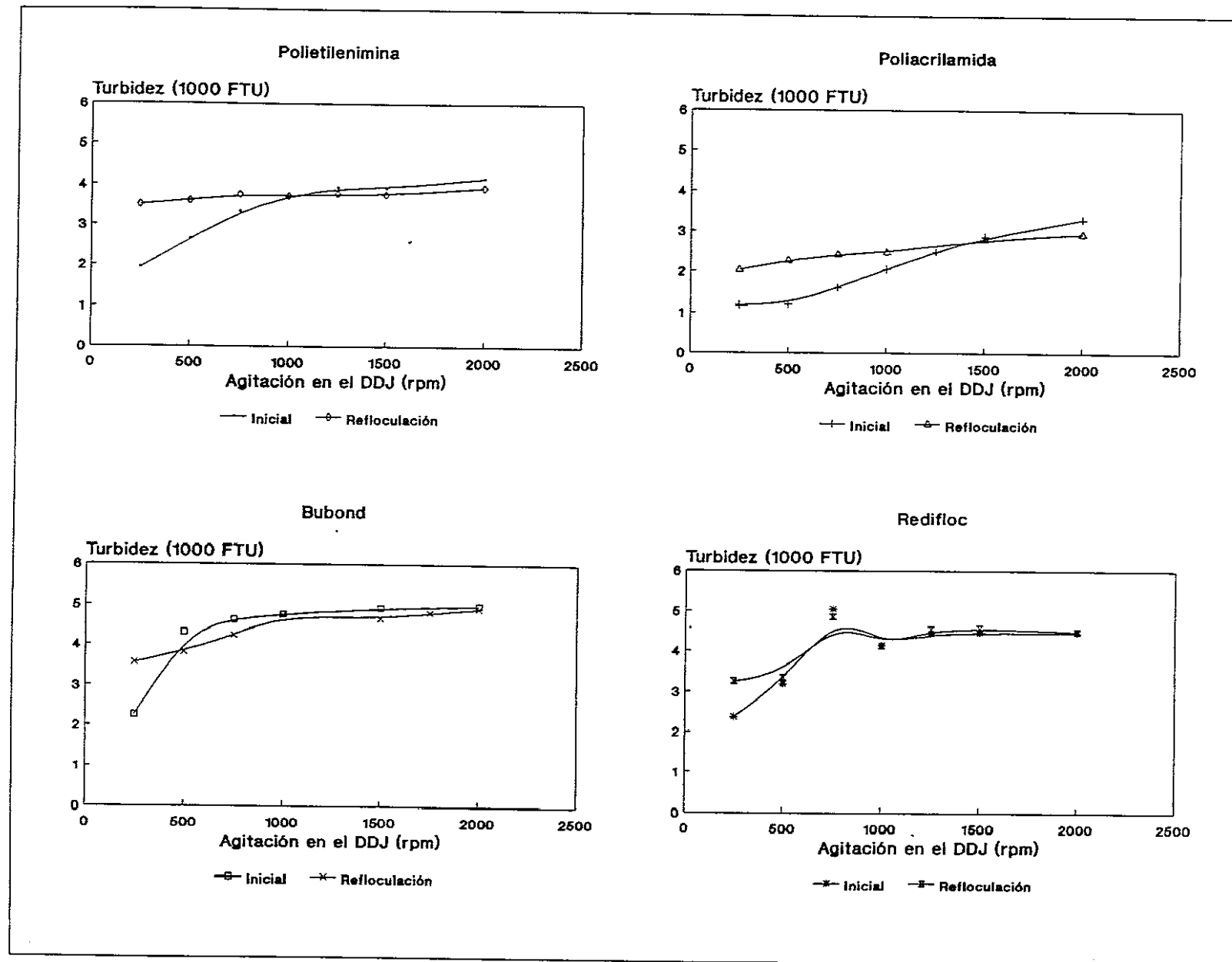


Figura 5.4.25.- Efecto de la agitación sobre la turbidez
en función del tipo de floculante utilizado.

Los resultados obtenidos confirman los efectos observados anteriormente. El comportamiento de la suspensión en presencia de PAM es característico de los flóculos duros, observándose que es necesario sobrepasar una agitación de 500 rpm antes de que los flóculos comiencen a disgregarse. Una vez disgregados los flóculos el grado de floculación alcanzado es considerablemente menor que el inicial, lo cuál se pone de manifiesto por el incremento de la turbidez.

En los demás casos la disgregación de los flóculos ocurre incluso para bajas fuerzas de cizalla, comportamiento típico de los flóculos blandos. El grado de refloculación alcanzado depende del tipo de floculante pero sólomente para muy bajas fuerzas de cizalla es diferente del estado inicial.

5.4.3.4.- Influencia de la salinidad

Para determinar la influencia de la salinidad sobre los mecanismos de floculación de los distintos floculantes se llevó a cabo el estudio del comportamiento reológico de las suspensiones de pasta con disntinta salinidad en función del tipo de aditivo. Para ello, se estudia una suspensión de pasta de papel de consistencia 1% y 36* SR, con un 15% de carbonato sódico y la correspondiente concentración de floculante a distintas concentraciones de cloruro sódico (0, 0.5, 1 , 5 y 9 gr/l). Asimismo se realizó un ensayo en blanco, sin floculante, para estudiar la influencia de la salinidad sobre la floculación mecánica de las suspensiones.

Los datos experimentales obtenidos en el viscosímetro para los ensayos sin floculante se presentan en las tablas 5.4.66-5.4.70.

Tabla 5.4.66.- Experimento del blanco sin sal.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0069	22.5
10	0.0144	19.8
15	0.0241	19.5
20	0.0358	19.8
25	0.0496	20.4
30	0.0656	20.9
35	0.0836	21.5
40	0.1037	22.1

Tabla 5.4.67.- Experimento del blanco + 0,5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0130	51.3
10	0.0202	34.0
15	0.0289	27.1
20	0.0391	26.6
25	0.0509	21.5
30	0.0643	20.1
35	0.0792	18.9
40	0.0957	18.2

Tabla 5.4.68.- Experimento del blanco + 1 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0145	54.7
10	0.0209	35.9
15	0.0297	28.4
20	0.0406	25.4
25	0.0538	23.6
30	0.0693	23.6
35	0.0870	23.6
40	0.1070	23.7

Tabla 5.4.69.- Experimento del blanco + 5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0186	144.6
10	0.0283	51.5
15	0.0398	44.5
20	0.0529	39.4
25	0.0678	36.4
30	0.0844	34.3
35	0.1026	32.7
40	0.1226	31.5

Tabla 5.4.70.- Experimento del blanco + 9 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0108	122.0
10	0.0277	50.8
15	0.0391	43.4
20	0.0523	38.7
25	0.0672	35.9
30	0.0839	34.0
35	0.1023	32.5
40	0.1225	31.5

La figura 5.4.26 representa las curvas del momento frente a la velocidad angular en función de la concentración salina.

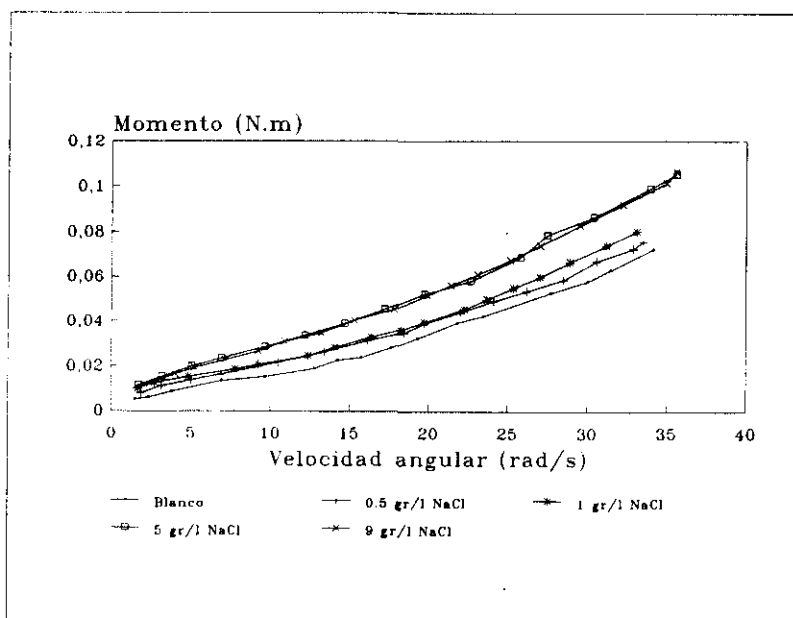


Figura 5.4.26.- Representación M-w del blanco en función de la salinidad.

Como se puede apreciar en la figura, el comportamiento de las curvas para concentraciones salinas de 0.5 y 1 gr/l es muy parecido. A su vez, las curvas reológicas representativas de las suspensiones de 5 y 9 gr/l también presentan un comportamiento similar entre sí y diferente de las dos anteriores. En general, se observa que un aumento de la salinidad, produce una resistencia al flujo mayor.

Los datos obtenidos del momento frente a la velocidad angular en el caso de utilizar un 0,2% de polietilenimina se recogen en las tablas 5.4.71-5.4.75.

Tabla 5.4.71.- Experimento con PEI sin sal.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0134	52.2
10	0.0199	33.3
15	0.0278	25.4
20	0.0372	21.4
25	0.0480	18.9
30	0.0603	17.2
35	0.0740	15.9
40	0.0891	14.9

Tabla 5.4.72.- Experimento con PEI + 0,5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0,0289	122,4
10	0,0356	60,5
15	0,0438	50,0
20	0,0536	40,2
25	0.0649	33,8
30	0.077	29,6
35	0.0922	26,6
40	0.1082	24.4

Tabla 5.4.73.- Experimento con PEI + 1 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0,0265	98,9
10	0,0327	56,9
15	0,0404	45,4
20	0,0495	35,5
25	0,0659	29,6
30	0,0792	25,7
35	0,0941	22,8
40	0,1105	25,5

Tabla 5.4.74.- Experimento con PEI + 5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0,0264	129,5
10	0,0316	55,6
15	0,0386	42,6
20	0,0475	33,2
25	0,0581	27,9
30	0,0706	24,5
35	0,0849	22,3
40	0,1010	20,8

Tabla 5.4.75.- Experimento con PEI + 9 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0,0246	121,3
10	0,0317	55,7
15	0,0398	44,5
20	0,0491	35,5
25	0,0594	29,1
30	0,0709	24,7
35	0,0834	21,4
40	0,0971	18,9

La figura 5.4.27 representa el momento frente a la velocidad angular para el caso de utilizar PEI como floculante.

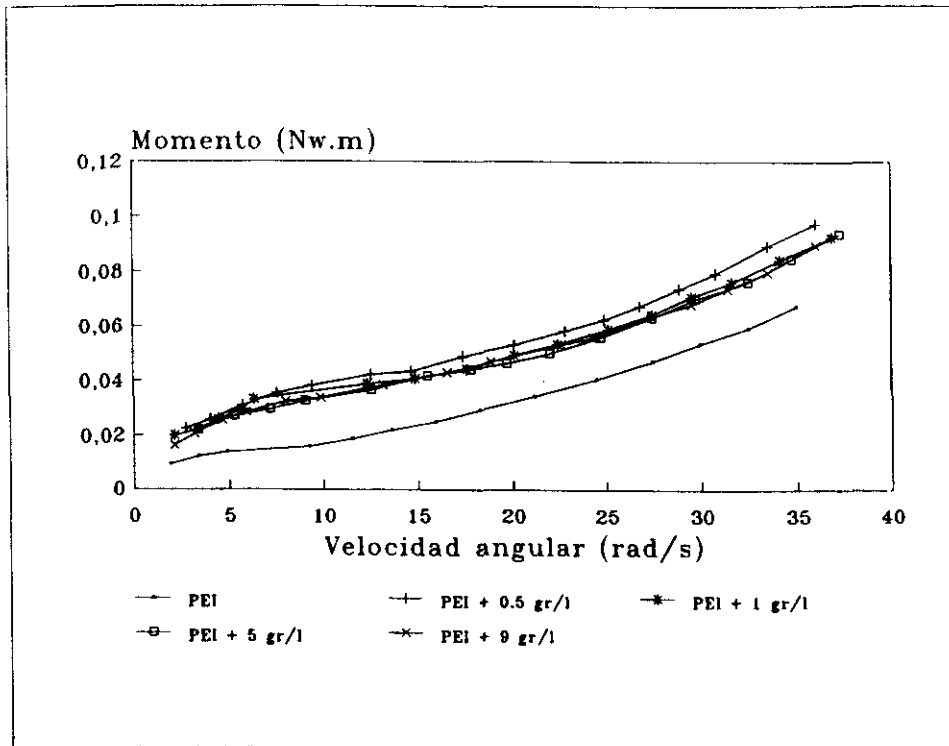


Figura 5.4.27.- Representación de M-w para la PEI en función de la salinidad.

La adición de 0.5 gr/l de cloruro sódico origina un aumento considerable de la resistencia al flujo ofrecida por la suspensión. La presencia de una mayor concentración de cloruro sódico (1, 5 o 9 gr/l) presenta, sin embargo, el mismo comportamiento que la suspensión con 0.5 gr/l de cloruro sódico.

Los flóculos formados presentan características típicas de los flóculos blandos, rompiéndose para bajas tensiones de cizalla. Las curvas inicialmente presentan una elevada pendiente que posteriormente disminuye pasando por un punto de inflexión, que indica la disgregación de las redes tridimensionales formadas por las fibras y la aparición de flóculos pequeños mas compactos.

Los datos experimentales del estudio reológico de las suspensiones de pasta de papel en presencia del 0,1% de Bubond se presentan en las tablas 5.4.76-5.4.80 y en la figura 5.4.28.

Tabla 5.4.76.- Experimento con Bubond sin sal.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0225	253.0
10	0.0294	52.9
15	0.0374	40.7
20	0.0465	32.1
25	0.0565	26.4
30	0.0677	22.5
35	0.0798	19.3
40	0.0930	16.8

Tabla 5.4.77.- Experimento con Bubond + 0,5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0107	42.2
10	0.0177	27.8
15	0.0256	21.9
20	0.0346	18.5
25	0.0445	15.8
30	0.0554	13.7
35	0.0673	12.6
40	0.0802	11.9

Tabla 5.4.78.- Experimento con Bubond + 1 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0138	53.1
10	0.0198	33.0
15	0.0271	24.3
20	0.0359	19.9
25	0.0459	17.1
30	0.0574	15.2
35	0.0702	13.7
40	0.0843	12.8

Tabla 5.4.79.- Experimento con Bubond + 5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0141	53.8
10	0.0204	34.5
15	0.0282	26.1
20	0.0375	21.8
25	0.0485	19.4
30	0.0610	17.7
35	0.0751	16.6
40	0.0908	15.7

Tabla 5.4.80.- Experimento con Bubond + 9 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0219	249.1
10	0.0289	52.6
15	0.0359	39.9
20	0.0456	31.5
25	0.0555	26.1
30	0.0641	22.1
35	0.0781	18.6
40	0.0910	16.1

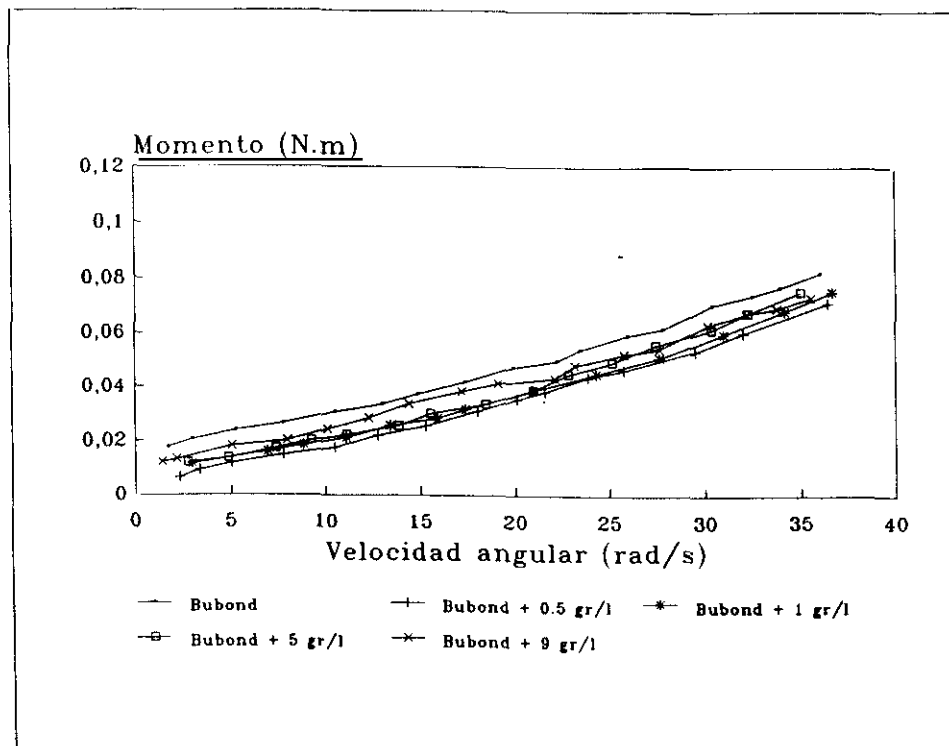


Figura 5.4.28.- Representación de M-w para el Bubond en función de la salinidad.

Se observa que una adición de cloruro sódico origina una disminución del momento que presenta la suspensión de pasta de papel, no se aprecian diferencias en el comportamiento que presenta la suspensión con las distintas concentraciones de cloruro sódico. La presencia de sal puede neutralizar parte de las cargas de las moléculas de Bubond, disminuyendo su eficacia, por eso las curvas del momento frente a la velocidad angular determinadas en el viscosímetro están siempre por debajo de la curva en ausencia de sal.

El hecho de no observarse diferencias para distintas concentraciones salinas puede atribuirse a que el Bubond no interaccione con la fracción disuelta sino con la fracción de fibras, tal y como se puso de manifiesto en los estudios de la evolución del proceso de floculación en función de la dosis de floculante en el PSA.

Los datos experimentales en el caso de utilizar un 0,05% de PAM como floculante, a distintas concentraciones salinas, se recogen en las tablas 5.4.81-5.4.85. Las curvas reológicas obtenidas, del momento frente a la velocidad angular, se representan en la figura 5.4.29.

Tabla 5.4.81.- Experimento con PAM sin sal.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0102	39.6
10	0.0164	24.6
15	0.0238	19.1
20	0.0323	15.8
25	0.0419	13.5
30	0.0527	12.5
35	0.0647	11.9
40	0.0777	9.5

Tabla 5.4.82.- Experimento con PAM + 0,5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0175	61.7
10	0.0267	49.5
15	0.0377	41.1
20	0.0504	36.6
25	0.0648	33.7
30	0.0810	31.9
35	0.0989	30.5
40	0.1185	29.5

Tabla 5.4.83.- Experimento con PAM + 1 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0229	264.1
10	0.0320	56.1
15	0.0429	49.2
20	0.0556	42.5
25	0.0700	38.3
30	0.0861	35.5
35	0.1039	33.5
40	0.1235	30.8

Tabla 5.4.84.- Experimento con PAM + 5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0109	43.2
10	0.0180	28.6
15	0.0278	25.4
20	0.0405	25.2
25	0.0558	25.8
30	0.0739	26.9
35	0.0948	28.1
40	0.1184	29.4

Tabla 5.4.85.- Experimento con PAM + 9 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0164	59.1
10	0.0230	41.1
15	0.0310	30.5
20	0.0404	25.1
25	0.0514	21.9
30	0.0638	19.7
35	0.0777	18.1
40	0.0930	16.8

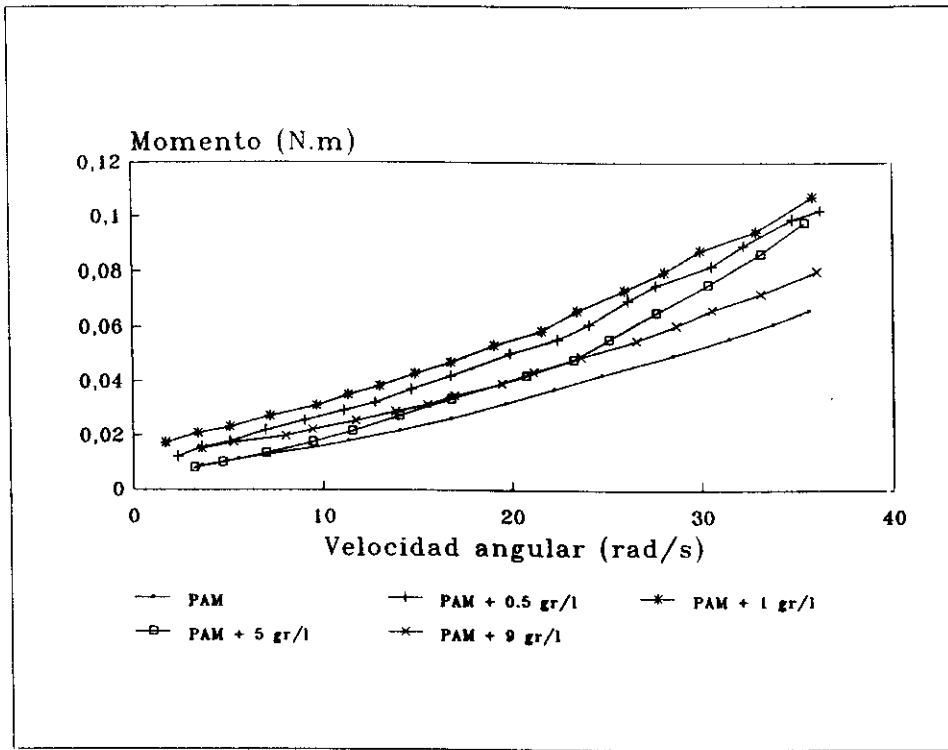


Figura 5.4.29.- Representación de M-w para la PAM en función de la salinidad.

En la gráfica anterior, se aprecia que la adición de sal a la suspensión produce un aumento del momento, y por tanto de la viscosidad, con respecto a la muestra sin sal. A medida que aumenta la concentración salina se observan diferentes efectos. Inicialmente para bajas concentraciones de sal (0,5 y 1 g/l) el sistema presenta mayores momentos en todo el rango de velocidades angulares; pero para concentraciones de cloruro sódico superiores el momento disminuye nuevamente.

Dicho comportamiento se debe a que a altas concentraciones de cloruro sódico, la poliacrilamina cambia su conformación y pasa de ser una cadena lineal a una conformación curvilínea. Este efecto es posible debido a que la elevada concentración de iones en disolución produce la neutralización parcial de la carga, disminuyendo las fuerzas repulsivas entre distintos puntos de la molécula, y permitiendo el enroscamiento de la misma. De este modo, se produce un cambio en el mecanismo de floculación de la PAM para altas concentraciones de sal.

Se observa que el comportamiento de los flóculos frente a la acción de fuerzas de cizalla, para una concentración salina de elevada, es más semejante al comportamiento de flóculos blandos, que al comportamiento de flóculos duros, por lo que el mecanismo predominante de floculación puede cambiar de seguir el modelo de puentes, a bajas concentraciones de sal, a seguir el modelo de parches. Comportamiento que concuerda con los resultados obtenidos anteriormente.

Los resultados para el caso de utilizar Redifloc como floculante a distintas concentraciones de sal se recogen en las tablas 5.4.86-5.4.90 y en la figura 5.4.30.

Tabla 5.4.86.- Experimento con Redifloc sin sal.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0150	56.1
10	0.0221	38.9
15	0.0318	31.7
20	0.0423	27.9
25	0.0555	25.4
30	0.0697	23.6
35	0.0844	22.2
40	0.1001	21.0

Tabla 5.4.87.- Experimento con Redifloc + 0,5 g/l.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0160	60.1
10	0.0301	40.2
15	0.0408	32.9
20	0.0473	29.1
25	0.0595	27.2
30	0.0701	24.1
35	0.0899	22.8
40	0.1000	21.9

Tabla 5.4.88.- Experimento con Redifloc + 1 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0098	37.8
10	0.0167	25.5
15	0.0258	22.2
20	0.0369	21.1
25	0.0502	20.8
30	0.0655	20.9
35	0.0830	21.2
40	0.1026	21.9

Tabla 5.4.89.- Experimento con Redifloc + 5 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0169	151.9
10	0.0343	58.9
15	0.0435	49.7
20	0.0536	40.3
25	0.0648	33.8
30	0.0770	29.1
35	0.0901	25.4
40	0.1103	24.8

Tabla 5.4.90.- Experimento con Redifloc + 9 g/l NaCl.

w (rad/s)	M (N.m)	μ (cP)
5	0.0095	36
10	0.0177	27.9
15	0.0284	26.4
20	0.0415	26.4
25	0.0571	26.9
30	0.0751	27.7
35	0.0955	28.5
40	0.1184	29.4

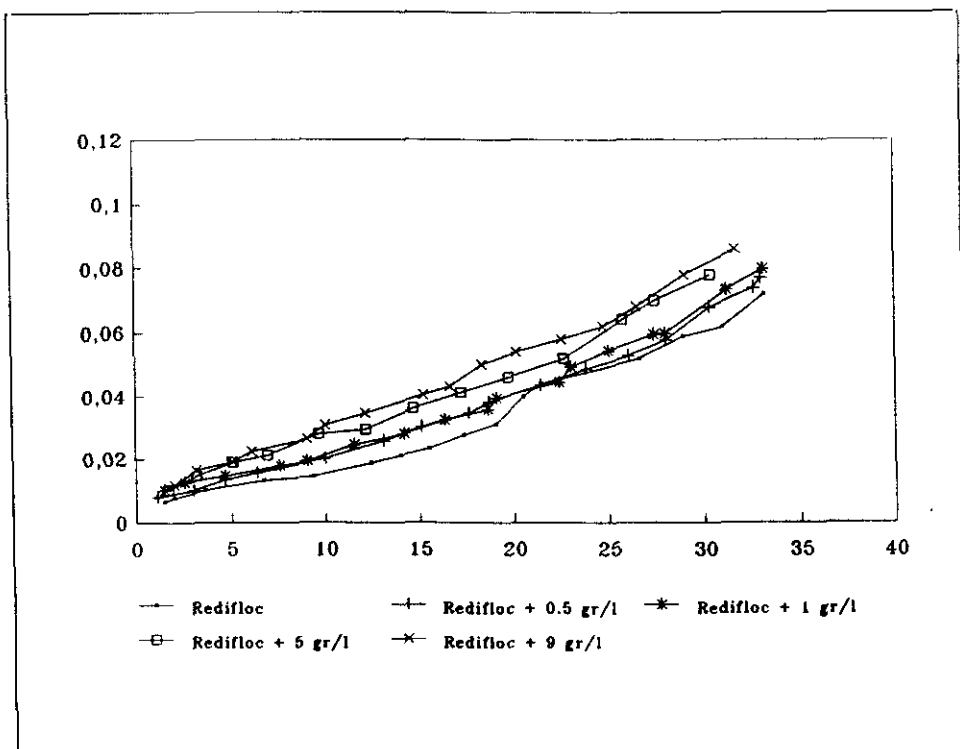


Figura 5.4.30.- Representación de M-w para el Redifloc en función de la salinidad.

En este caso, a medida que aumenta la concentración de sal en el sistema se observa un aumento del momento que presenta la suspensión, para la misma velocidad angular. El comportamiento de la suspensiones en presencia de Redifloc es semejante al comportamiento de las muestras sin floculante. Esto indica el predominio de los mecanismos de floculación mecánica debido al entrecruzamiento de las fibras sobre los mecanismos de floculación química. Asimismo, se observa que un aumento de la conductividad produce un aumento del grado de floculación de la suspensión debido, de acuerdo con la teoría DVLO, a la disminución de la capa difusa de la doble capa eléctrica y por tanto del potencial zeta de las muestras.

6.- APLICACION INDUSTRIAL

La caracterización de la floculación del papel, de la acción de los floculantes sobre las suspensiones, así como del comportamiento de los flóculos sometidos a la acción de las fuerzas de cizalla, originadas por el flujo de la alimentación a través de distintos elementos de la máquina de papel, constituyen los aspectos fundamentales para el control industrial de la fabricación.

La aplicación de la investigación que constituye el objeto de esta Tesis Doctoral, se comprende si se tienen en cuenta tres de las características más importantes del proceso papelerero: formación, retención y drenaje, que determinan en gran medida la calidad del producto, el rendimiento respecto a la alimentación y el consumo energético mayoritario, que es el de la sección de secado.

Todas estas variables del proceso de fabricación de papel están influidas por el estado de floculación alcanzado en la mesa de formación, de aquí, que los resultados obtenidos sean aplicables, a escala industrial, al proceso papelerero, como se resume a continuación.

6.1.- APLICACION DE LOS EQUIPOS EXPERIMENTALES

Los equipos experimentales diseñados y la técnicas de medida optimizadas para llevar a cabo el presente trabajo son aplicables, en todos los casos, a escala industrial.

La optimación de la dosis de floculante se podría realizar con el analizador del tamaño de partículas, mediante el estudio de la evolución de los agregados de partículas en función de la dosis de polielectrolito. La muestra objeto del análisis sería la fracción obtenida directamente por fraccionalización en el vaso de drenaje dinámico, con una malla de 76 μm .

Esta técnica de optimación de la dosis de floculante tiene un campo de aplicación más amplio que las técnicas utilizadas tradicionalmente, basadas en medidas electrocinéticas. De este modo, los estudios electrocinéticos solamente se llevarían a cabo en el laboratorio con fines de investigación. En este caso, los equipos basados en el transporte de masa serían útiles para estudiar las pastas de fibra corta, a bajas consistencias, o la fracción obtenida por filtración en el vaso de drenaje dinámico a través de una malla de 1,5 mm de luz, en los demás casos.

A pesar de la gran utilidad de los equipos diseñados, actualmente continuamos la investigación en este campo, con el fin de determinar el potencial zeta de las pastas sin fraccionalizar y de llegar a obtener un equipo electrocinético que sea aplicable directamente en línea.

El viscosímetro de platos diseñado es, asimismo, de gran utilidad para estudios de laboratorio realizados en las fábricas de papel. Su utilización permitiría establecer los parámetros reológicos de las suspensiones de pasta de papel, que son de gran importancia para el desarrollo de un sistema de control mecánico del proceso de floculación.

Asimismo, en el caso de trabajar con el mismo tipo de pasta y una vez calibrado el viscosímetro, se podría determinar la consistencia de la pasta de una forma rápida y sencilla, a partir de la resistencia al flujo que presente para una determinada velocidad de agitación.

6.2.- APLICACION DEL ESTUDIO DE LOS DISTINTOS FLOCULANTES

El estudio comparativo de los floculantes seleccionados permite establecer las interacciones predominantes en cada caso, de acuerdo con las características del medio.

El estudio de la interacción de los floculantes con las distintas fracciones de la pasta permite seleccionar el tipo de floculante más adecuado en función de los objetivos buscados. De este modo los agentes de retención deben interaccionar preferentemente con los finos y cargas; los floculantes utilizados en la neutralización de las cargas presentes en las aguas blancas, antes de su recirculación, deben de interaccionar preferentemente con la fracción coloidal; los floculantes utilizados en la clarificación de los efluentes finales, deben de interaccionar con las fibras, etc.

6.3.- APLICACION DE LOS ESTUDIOS DEL AUMENTO DE LA SALINIDAD

El estudio realizado sobre la influencia del aumento de la salinidad del medio sobre el efecto de los agentes floculantes más utilizados en las fábricas de papel, permite establecer que el cierre del sistema de aguas blancas afecta considerablemente a los procesos químicos que se desarrollan en la parte húmeda de la máquina de papel. Sin embargo, dicho efecto no siempre es negativo, como se ha puesto de manifiesto en este trabajo, si bien en todos los casos, sería necesario una nueva optimización tanto del tipo como de la dosis de aditivo a utilizar.

Es importante resaltar el efecto de la conductividad sobre la conformación de la molécula de poliacrilamida y sobre el mecanismo predominante de floculación. Los cambios observados a altas concentraciones de sal permitirían el uso de este polímero en plantas que en la actualidad no lo pueden utilizar, sin estar fuera de las especificaciones en cuanto a la formación del papel. De este modo el cierre del sistema de aguas blancas podría hacer posible su uso, cuando sea necesario desde el punto de vista de la retención.

6.4.- CONTROL DEL PROCESO DE FLOCULACION A ESCALA INDUSTRIAL

Como ya se ha indicado, la fabricación del papel es una de las

industrias que ha experimentado, en los últimos años, las mayores exigencias en la calidad y uniformidad de sus productos, en la disminución de los costes de fabricación, en el ahorro energético e hídrico y en la reducción de la contaminación ambiental. Para alcanzar estos objetivos con métodos de fabricación que, en sus aspectos fundamentales, son iguales a los empleados hace décadas, es necesario mejorar todas y cada una de las etapas del proceso productivo, mediante el control en línea del proceso.

El control automático del proceso de floculación en la fabricación del papel aumentaría la calidad del producto final, la eficacia del proceso de producción y disminuiría los costes de producción y la contaminación ambiental.

Aunque en la mayoría de las fábricas de papel modernas se utilizan los sistemas de control distribuido (Distributed Control Systems DCS) y los sistemas de información a la dirección (Management Information Systems MIS), en la práctica, dichos equipos se utilizan, frecuentemente, con fines de monitorizar el proceso, mientras que el control del procesos todavía se realiza por los operarios de forma manual. Esto se debe principalmente a que los conceptos de control exigen un conocimiento detallado de los procesos para poder diseñar los sistemas de control a partir de modelos del proceso. El desarrollo de dichos modelos se ha visto impedida durante muchos años, debido al desconocimiento de los detalles del proceso, por lo que era difícil hacer uso del control automático.

Como resultado de esto, los procesos de fabricación de papel presentan ciertos problemas. En primer lugar, el papel y cartón producidos a menudo presentan desviaciones en la calidad con respecto a las especificaciones deseadas, lo cual origina unas altas pérdidas y por lo tanto una baja eficacia del proceso. Además, los procesos de producción a menudo sufren paradas debido a la rotura de la banda de papel, lo cual disminuye aún más la eficacia del mismo. Finalmente, un funcionamiento inadecuado de la máquina conlleva a innecesarios consumos de agua y energía, así como a problemas de polución medioambiental.

Los sistemas de control permiten mantener los valores de las variables de proceso entre los límites deseados. Desde hace muchos años, esta labor de control se realiza mediante el concepto de

retroalimentación, el cual se representa en la figura 6.1. En este tipo de control se utiliza un sensor para medir el valor de la variable de proceso a controlar, el cual se sitúa en una posición del proceso tal que la variable tenga un valor conocido. La señal del sensor se compara con el punto de consigna, la diferencia entre la señal y el punto de consigna, el valor error, se alimenta a un controlador el cual enviará una señal de control a un actuador. Esta señal de control se basa en la desviación de la variable a controlar y el conocimiento de cómo alcanzar el punto de consigna a partir de esta desviación. El actuador influye en el proceso de tal manera que la variable bajo control evoluciona al valor deseado. Un aspecto importante de este tipo de control es el hecho de que el sensor se sitúa en una posición tal que es posible medir el efecto del actuador de ahí el nombre de retroalimentación.

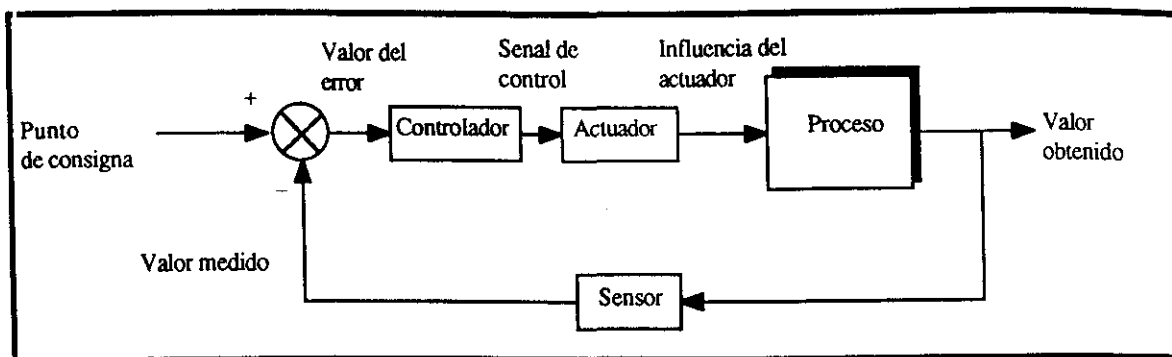


Figura 6.1.- Esquema del control básico o de retroalimentación.

La clave en el diseño de un controlador responde a la cuestión de como elegir la señal de control del actuador dado un cierto valor del error. La solución a esta cuestión estará siempre basada en la respuesta del proceso en función de la variación del actuador y por lo tanto es inevitable modelar el proceso antes de que el controlador pueda ser diseñado.

Como se ha expuesto anteriormente, en la actualidad, el operario controla el proceso de forma prácticamente manual basándose en las señales de monitorización del control distribuido, en los resultados de los análisis de laboratorio y en la propia experiencia del fabricante (figura 6.2). Este método presenta dos grandes problemas. En primer lugar, cuando el conocimiento de los procesos de producción no es lo suficientemente amplio, la forma en la que el operario controla el proceso es muy subjetiva y a veces inadecuada. En segundo lugar, como consecuencia del retraso existente entre el momento de la toma de muestras y el momento en el que se dispone de los resultados de los análisis, el efecto de las acciones de control es limitado. Una solución a estos problemas puede alcanzarse mediante técnicas avanzadas de modelo y control del proceso combinadas con sensores de floculación en línea.

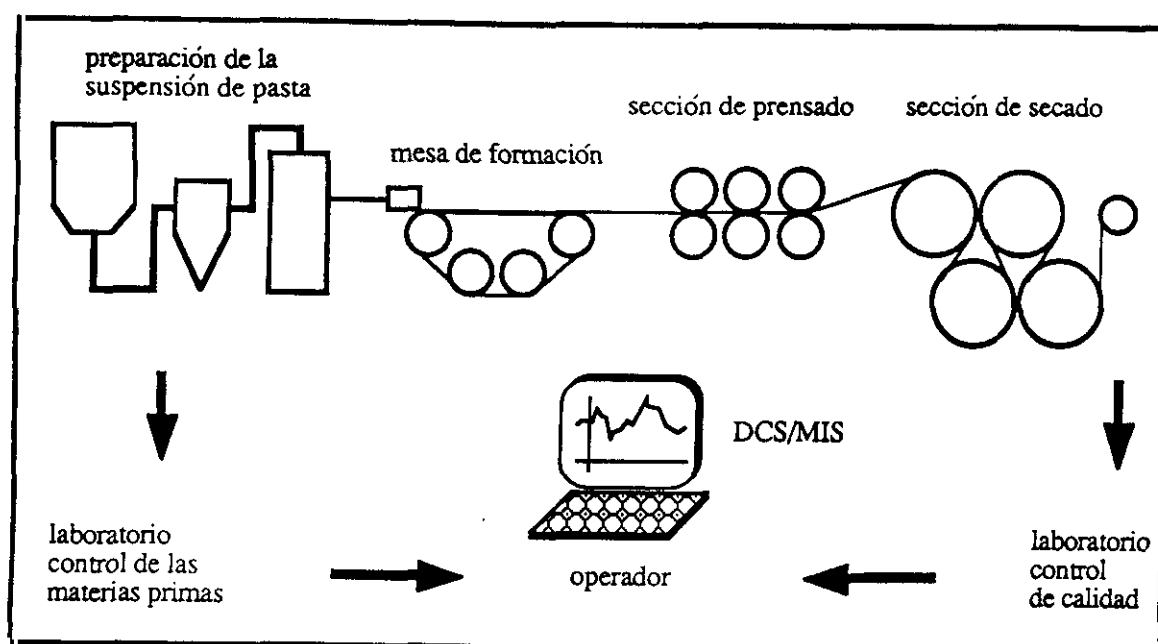


Figura 6.2.- Sistema de control tradicional.

Como ya se ha establecido, el proceso de floculación en la fabricación del papel consiste en la formación de agregados a partir de las fibras, finos, cargas y aditivos que constituyen la alimentación

de la máquina de papel. La floculación por lo tanto se puede considerar como un estado intermedio entre las materias primas y el producto final. El estado de floculación alcanzado en la mesa de formación será el que determine las características finales de formación de la hoja de papel.

Como se ha puesto de manifiesto en este trabajo, el estado de floculación de la suspensión variará dependiendo de la localización del punto de medida, es decir, en función del grado de turbulencia existente en ese punto y del tiempo de refloculación. Dicho estado de floculación alcanzará un valor constante en las proximidades de la línea de espejo donde aproximadamente un 20% del agua ha sido eliminada y las posibilidades de libre movimiento de las fibras desaparecen. A partir de este momento se puede hablar del estado de formación de la hoja, el cual no va a sufrir grandes modificaciones en la zona de prensado, secado y acabado de la máquina de papel.

Para llevar a cabo el control del estado de floculación es necesario determinar una propiedad de los flóculos que sea cuantificable. De entre las propiedades de los flóculos caben destacar: el tamaño, la forma, la densidad, su distribución en la hoja y su resistencia. Las propiedades más importantes desde el punto de vista de la medida del estado de floculación son el tamaño y distribución de los flóculos, sin embargo, desde el punto de vista de control de dicho estado de floculación las propiedades más importantes son el tamaño y su resistencia. Para la caracterización de los flóculos se utilizan fundamentalmente dos técnicas:

- Análisis de imagen utilizando cámaras de alta velocidad y en la actualidad vídeos de alta velocidad o cámaras CCD combinadas con un analizador de imagen. Este método permite el seguimiento, en línea, del comportamiento de los flóculos en la máquina de papel una vez que la hoja se ha formado.
- Mediante sensores ópticos los cuales hacen incidir un rayo de luz sobre la pasta determinando la luz transmitida o la luz reflejada mediante un fotomultiplicador. Las fluctuaciones en las señales recogidas indican la distribución de los flóculos. Los sensores de reflexión pueden utilizarse tanto antes de la caja de alimentación como en la misma o en el labio y los sensores de transmisión pueden utilizarse en la tela de formación. Estos

sensores permiten obtener, en tiempo real, información sobre la densidad del flóculo y la distribución de los flóculos antes de que el papel se haya formado. Esta información es de gran importancia y es la base para el control del estado de floculación dentro de los límites previamente establecidos.

A partir del análisis de la señal obtenida en cada método, se calcula el valor medio, la desviación estándar y el índice de floculación definido como el cociente entre la desviación estándar y el valor medio de la señal.

Inmediatamente después del labio la formación de flóculos fibra-carga y fibra-finos son los principales responsables del grado de retención obtenido, siendo imprescindible un buen control de la floculación química del sistema. La utilización del nuevo método de optimización propuesto, basado en el estudio de la evolución del tamaño de los agregados de partículas en función de la dosis de aditivo, permite optimar la floculación química, independientemente del tipo de mecanismo de floculación desarrollado, con el fin de obtener una buena retención.

Una vez optimizada la retención se podría llevar a cabo la optimización del tamaño de los flóculos mediante un actuador mecánico. Ahora bien, con el fin de no afectar a la retención, es necesario conocer el efecto de las fuerzas de cizalla sobre el estado de floculación química en función de las características de las pastas y del tipo de floculante empleado. Dicho efecto ha sido establecido en el presente trabajo para unas determinadas condiciones poniéndose de manifiesto la utilidad de los métodos experimentales propuestos para llevar a cabo dicha caracterización de forma rápida y precisa.

La actuación mecánica se basa en la generación de fuerzas de cizalla que permitan obtener flóculos pequeños distribuidos de una manera uniforme. Como ya se ha expuesto, las fuerzas de cizalla pueden ser generadas en régimen laminar o en régimen turbulento. En el primer caso, las fuerzas de cizalla están orientadas y producen la rotura de todo tipo de flóculos, independientemente de la longitud de las fibras, si su energía es suficientemente elevada. En el caso de fuerzas de cizalla generadas en régimen turbulento para que se produzca la rotura del flóculo no solamente es necesaria la energía adecuada sino que a

su vez se tiene que cumplir que la longitud de las fibras sea del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los vórtices generados, de forma que se puede provocar la rotura selectiva de los flóculos. El efecto global producido por la generación de turbulencia viene dado por el equilibrio dinámico alcanzado entre la rotura de ciertos flóculos y la formación de nuevos flóculos de diferente tamaño. Las fuerzas de cizalla generadas en régimen laminar serían recomendables para máquinas de baja o media velocidad, sin embargo, en el caso de máquinas que trabajan a altas velocidades las fuerzas de cizalla generadas en régimen turbulento serían más eficaces.

La turbulencia que sería necesario originar con el actuador depende de cada tipo de muestra y se podría calcular a partir de los parámetros reológicos. La situación óptima de los actuadores es función del tipo de flóculos presentes en la suspensión, que se caracterizarían con los métodos propuestos en este trabajo. En el caso de flóculos duros el actuador podría estar situado en la caja de alimentación, mientras que para el caso de flóculos blandos se recomienda el uso de actuadores en la propia tela de formación, para evitar la refloculación de las pastas.

Con el desarrollo del sistema propuesto en la figura 6.3 se conseguiría un control preciso del proceso de floculación en la fabricación de papel con las consabidas mejoras que ello proporciona en el proceso productivo del papel.

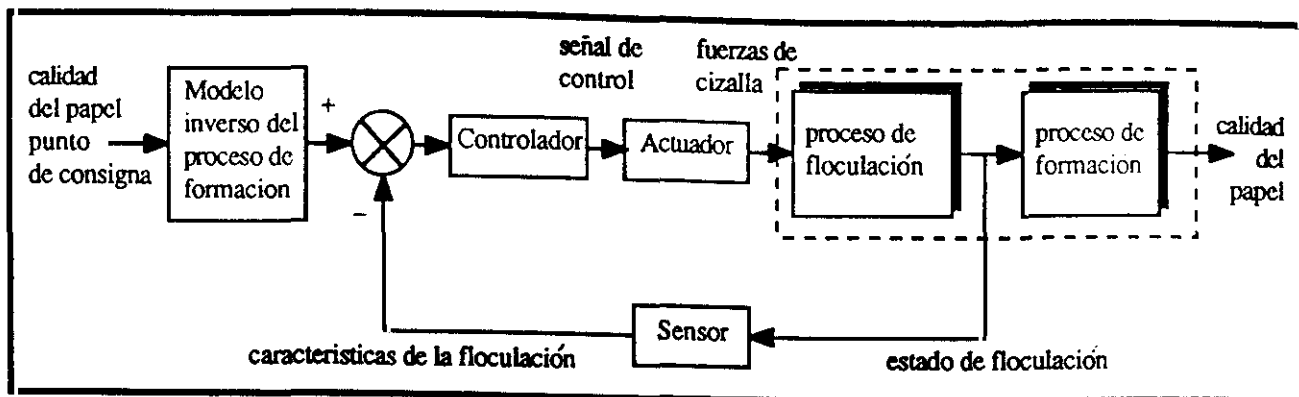


Figura 6.3.- Sistema de control de la floculación propuesto.

7.- CONCLUSIONES

El estudio de los antecedentes -bibliográficos y técnicos- unido a la interpretación de los resultados obtenidos en la investigación experimental que se presenta en esta memoria, han permitido establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- Se confirma la existencia de cuatro mecanismos fundamentales en la floculación de las suspensión que constituyen la alimentación a la máquina de papel:
 - mecánico
 - por neutralización de cargas
 - por formación de mosaicos o parches
 - por formación de puentes
- 2.- La floculación mecánica está fuertemente influida por la consistencia, por el grado de refino y por el tipo de floculante empleado, mientras que la floculación química es función del pH, de la salinidad del medio, de las propiedades electrocinéticas y del mecanismo de floculación predominante.
- 3.- Los estudios reológicos y electrocinéticos realizados, en condiciones normales, ponen de manifiesto que los mecanismos de actuación de los aditivos de floculación considerados son los siguientes:
 - PAM: formación de puentes
 - PEI: formación de parches
 - Bubond: formación de mosaicos y neutralización
 - Redifloc: neutralización y formación de mosaicos
- 4.- Los métodos experimentales empleados para el estudio del fenómeno de floculación son complementarios y permiten optimizar la dosis de aditivos, establecer el mecanismo predominante de floculación y determinar la interacción preferente entre el aditivo y las distintas fracciones de la pasta.
 - Los resultados electrocinéticos tienen especial interés cuando el mecanismo de floculación predominante es la neutralización de cargas. En este caso, si bien es necesario analizar la pasta sin fraccionar para que los resultados sean representativos del sistema, el equipo se puede utilizar para la optimación de la dosis de floculante.

- El estudio de la evolución del tamaño de los agregados de partículas permite la determinación de la floculación sin ser necesario que se alcance el punto isoeléctrico de la suspensión. La técnica de medida propuesta para la optimación de la dosis de floculante detecta la floculación de los finos y cargas, que es la fracción de mayor interés para el fabricante de papel. Esta ventaja tiene especial interés cuando el mecanismo predominante de floculación no es por neutralización de cargas.
- En cuanto a las medidas reológicas, efectuadas mediante un viscosímetro de especial diseño, permiten caracterizar el tipo de flóculos formados en cuanto a su resistencia a la acción de fuerzas de cizalla, aspecto de gran interés tanto en la formación del papel como en la retención y el drenaje.

5.- La polietilenimina presenta una fuerte interacción con la fracción de finos y cargas y con la fracción coloidal, para las dosis estudiadas.

Actúa fundamentalmente por formación de parches o mosaicos. A bajas conductividades, una parte considerable del aditivo neutraliza las cargas superficiales y al aumentar la dosis se produce el fenómeno de floculación por formación de parches o zonas de adsorción con exceso de carga positiva. Cuando la conductividad de medio es mas alta, los cationes presentes neutralizan parcialmente la carga negativa de la suspensión, de aquí que se alcancen efectos equivalentes a los obtenidos a baja conductividad, con dosis de polietilenimina considerablemente más bajas.

Los flóculos formados por estos mecanismos son blandos, según se confirma en el estudio reológico y presentan tendencia a la refloculación cuando cesa la acción de las fuerzas de cizalla que originaron la dispersión de los flóculos.

6.- La poliacrilamida interacciona principalmente con la fracción de finos y cargas.

El mecanismo de floculación predominante es la formación de puentes, que conduce a flóculos densos, de gran tamaño y de alta resistencia a las fuerzas de cizalla. Cuando se produce la ruptura de los flóculos por la acción de fuerzas de cizalla muy altas, presentan poca tendencia a la refloculación al cesar la perturbación. El estudio reológico y electrocinético pone de manifiesto la naturaleza de los flóculos formados y el mecanismo predominante de floculación.

Las medidas electrocinéticas no son, en este caso, representativas del fenómeno de floculación, por lo que no resultan adecuadas para la optimación de la dosis de floculante.

Cuando la salinidad es baja, una parte del polielectrolito ejerce un efecto neutralizante de las cargas, al aumentar la salinidad, este efecto lo producen los cationes presentes y la PAM desarrolla un mecanismo más específico de formación de puentes. No obstante, a valores muy altos de conductividad, la fuerza iónica del medio origina un profundo cambio conformacional, que hace que este agente de floculación modifique radicalmente su mecanismo de actuación, que pasaría, del ya citado de formación de puentes, al modelo de formación de parches o mosaicos. Es de destacar este efecto, dada la tendencia industrial actual, a operar con circuitos de aguas blancas totalmente cerrados o semicerrados, lo que origina un aumento muy importante de la salinidad.

- 7.- La sal de amonio cuaternaria o Bubond 63, interacciona selectivamente con las fibras, debido a las interacciones electrostáticas con los grupos activos de la celulosa.

A diferencia de los otros floculantes estudiados, el aumento de la conductividad disminuye la resistencia de los flóculos a la acción de las fuerzas de cizalla.

El mecanismo predominante de floculación que presenta es por neutralización o formación de uniones con los grupos cargados negativamente de la celulosa, y cambio de signo de estos grupos, con retención de otras partículas negativas sobre las mismas. La interacción fibra-fibra es débil y los flóculos formados son

blandos.

Por sus propiedades no cabe considerarle como un agente de retención, sino que su aplicación fundamental estaría relacionada con la clarificación final de los efluentes de las fábricas de papel.

- 8.- El policloruro de aluminio muestra un mecanismo predominante de neutralización de cargas, a veces, creando zonas de alta densidad de carga positiva, que han sido definidos como mosaico. Los estudios electrocinéticos muestran este comportamiento dual, la floculación se produce antes de alcanzar el punto isoeléctrico de la suspensión, no obstante, hay una mayor influencia del potencial zeta que la que presentan los polielectrolitos.

Este comportamiento del policloruro de aluminio se pone de manifiesto en el estudio reológico, en el que se observa el predominio de flóculos blandos de baja resistencia a la acción de fuerzas de cizalla. Una vez que cesan las fuerzas de cizalla se produce la refloculación alcanzándose un grado de refloculación ligeramente inferior al inicial.

Los estudios realizados en el vaso de drenaje dinámico y en el analizador del tamaño de partículas muestran una interacción preferente sobre la fracción coloidal, y solamente cuando se neutraliza la demanda de dicha fracción se produce la floculación de los finos y cargas. Por este motivo, resulta adecuado su empleo en la floculación de las aguas blancas, tras su paso por la tela, a fin de reducir la dosis de polielectrolito cuando éstas se reincorporan a la alimentación de la máquina de papel.

- 9.- El aumento de la recirculación de las aguas blancas origina un aumento del contenido en sales disueltas en la alimentación a la máquina de papel, que influye de manera importante en la floculación, tanto en presencia como en ausencia de agentes floculantes.

En ausencia de éstos, el aumento de la salinidad y por consiguiente de la concentración catiónica, ejerce un efecto de neutralización o compresión de la doble capa eléctrica, y como

consecuencia, hay una reducción del potencial zeta de la suspensión. Este fenómeno puede llegar a originar la coagulación de la fracción coloidal y, por lo tanto, se observa reducción de la turbidez, transferencia de la fracción coloidal a la fracción de finos y cargas y aumento del grado de retención.

La coagulación de la materia coloidal y la neutralización de las cargas eléctricas, origina una reducción del polielectrolito necesario para la posterior floculación de las cargas y de los finos.

El estudio reológico confirma la floculación inducida por el aumento de la salinidad, formando flóculos blandos. Asimismo, se observa un aumento de la viscosidad de la pasta a altas conductividades.

- 10.- La caracterización reológica de las suspensiones de pasta de papel supone, en primer lugar, la determinación de la función que relaciona el gradiente de velocidad existente con las fuerzas de cizalla originadas. Estas funciones definen los siguientes comportamientos:

- plástico
- pseudoplástico
- viscoelástico
- Newtoniano

Las principales variables que afectan a los parámetros reológicos son las características de las fibras, las condiciones del proceso, principalmente consistencia y grado de refino, las condiciones del medio: pH y conductividad y por último el floculante empleado.

- 11.- Los estudios electrocinéticos de microelectroforesis son útiles para el estudio de la fracción disuelta y coloidal de la muestra, si bien el comportamiento de dicha fracción no es representativo de la pasta en su conjunto. Los métodos basados en el transporte de masa son útiles para el estudio directo de suspensiones de fibra corta a baja consistencia y, en los demás casos, para el estudio de la fracción obtenida por la filtración de las muestras

con una malla de 1,5 mm de luz.

12.- Tanto los equipos diseñados como las técnicas de medida desarrolladas en este trabajo son aplicables a escala industrial, presentando considerables mejoras con respecto a los métodos alternativos tradicionales. Asimismo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto:

- la posibilidad de conocer mejor los procesos de floculación que tienen lugar en las fábricas de papel,
- la posibilidad de predecir la influencia de un cambio en las condiciones de proceso sobre los parámetros electrocinéticos y reológicos, así como sobre el consumo de floculantes,
- la posibilidad de optimar tanto la floculación química, como la floculación mecánica.
- la posibilidad de controlar el proceso de floculación mediante actuadores mecánicos.

8.- BIBLIOGRAFIA

-
- Akers R., *Prog. Appl. Chem.*, 60, 605, 1976.
 - Alince B. and Robertson A.A., *Colloid and Polymer Sci.*, 252, 920-927, 1974.
 - Alince B., *Colloid Interface Science*. 69(3), 367, 1979.
 - Alince B. and Lepoutre P., *Tappi*. 66(1), 92, 1983.
 - Alince B., *Paperi ja Puu*. 3, 230-233, 1987.
 - Allan G.G. and Reif W.M., *Svensk Papperstidning*. 74, 25-31, 1971.
 - Allen L.H., *Tappi J.* 63(2), 81-87, 1980.
 - Allen L.H. and Yaraskvitch I.M., *Tappi J.* 74(6), 79-84. 1991.
 - Ampulski R.S. and Neal C.W., *Nordic Pulp and Paper Research J.* 92(2), 155-163, 1989.
 - Andersson O., *Svensk Papperstidning*. 23-31, 1966.
 - Anderson O. and Penniman J.G., *Paper Trade J.*, 23(9), 22, 1974.
 - Arnson T., *Tappi J.*, 65(3), 125. 1982.
 - Arnson T. and Stratton R.A., *Tappi J.*, 66(12), 72-75, 1983.
 - Beck U., Zana R. and Rohloff E., *Tappi*. 61, 63, 1978.
 - Bennington C.P.J., Kerekes R.J. and Grace J.R. *Chem. Eng.* 68, 748, 1990.
 - Bieffer G.J. and Mason S.G., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1239, 1959.
 - Bikales N.M., "Water Soluble Polymers". Ed. Bikales N.M., Plenum Press, New York, 1973.
 - Bikeman J.J., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 13, 443-444, 1941.

- Blazy P., *Revue Industrie Minerale Metalurgie*. 112, 1973.
- Bley L., *Paper Technology*. 33(4), 32-37, 1992.
- Bloys C.J. and Staverman A.J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 93, 171-178, 1974.
- Boluck M.Y. and Van de Ven T.G.M., *Colloids and Surfaces*, 46, 157, 1990.
- Booth F., *J. Chem. Phys.*, 18, 1361, 1950.
- Box G., Hunter W.G. and Stuart Hunter J., " *Estadística para investigadores*", Ed. Reverté. 1990.
- Brandrup J. and Immergut E.H., " *Polymer Handbook*", 2nd edition. Wiley, New York, 1975.
- Briggs D.R., *J. Phys. Chem.* 32, 641-75, 1928.
- Britt K.W., *Tappi*. 56(10), 46, 1973.
- Britt K.W., *Tappi*. 56(3), 83, 1973.
- Britt K.W., *Tappi*. 57 (12) 82, 1974.
- Britt K.W., and Unbehend J.E., *Tappi J.*, 59(2), 67, 1976.
- Britt K.W., *Tappi*. 60(7), 102, 1977.
- Britt K.W., *Pulp and Paper Canada*. 80(6), T152, 1979.
- Britt K.W., *Tappi*. 63(5), 105, May 1980.
- Britt K.W. and Unbehend J.E., *Tappi*. 57(12), 81, 1974.
- Britt K.W. and Unbehend J.E., *Tappi*. 68(9), 114. 1985.
- Britt K.W., *Paper Trade J.*, 36, April 15, 1977.

- Brown. "Tratado de Química Física". Ed. Aguilar, Madrid 1970.
- Burke D.J., *Tappi J.*, 76(4), 40A-40G, 1993.
- Campbell W.B., *Pulp Research Inst. Can., Lab Report No 75.* October, 1946.
- Caulkins D. and Wildman J., *Pulp and Paper.* 62(6), 89-93, 1988.
- Chapman D.L., *Phil. Mag.*, 25, 475, 1913.
- Chase W., Donatelli A. and Walkinshaw J., *Tappi J.*, 72, 199-204, 1989.
- Cheng D., *Chemistry and Industry.* 17, 403-406, 1980.
- Clarl, J. "Pulp technology and treatment of paper" Segunda Edición. Ed. Miller Freeman. San Francisco. 1985.
- Davidson R.W., *Tappi.* 57(12), 85, 1984.
- Day L.C., Alince B., and Robertson A.A., *Cellulose Chem. Technol.*, 13, 317, 1979.
- Deng M. and Dodson C.T.J., "Stochastic Structure and Properties of Paper". Universidad de Toronto, 1992.
- Diaz Peña M., Orig Mutaner D., "Química Física". Vol.II, Ed. Alhambra, Madrid 1975.
- Dick C.R. and Ham G.E., *J. Macromol. Chem. Sci.*, A4 (6), 1301-1314, 1970.
- DiMarzio E.A. and McCrackin F.C., *J. Chem. Phys.*, 43, 539, 1965.
- D'Incau S., *Tappi Proceedings*, 593-594, 1983.
- Dobbins R.J., *Paper Trade J.*, 37,42, 1978.

-
- Dobias B., "Coagulation and flocculation. Theory and applications". Marcel Dekker, Inc., 1993.
 - Dodson C.T. and Fekin K. *J. of Pulp and Paper Sci.* 17, J203-J206, 1991.
 - Dorn E., *Wied. Ann.*, 10, 70, 1880.
 - Duffy G.G. and Titchener A.L., *Svensk Paperst.* 78,475, 1975.
 - Dukhin S. S. and Deryaguin B.V., "Surface and Colloid Science". Ed. Matijevic E., Vol 7, 52-72, John Wiley, New York, 1974.
 - ^aEkman R. and Holmbom B., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 92(4,1), 16-24, 1989.
 - ^bEkman R. and Holmbom B., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 92(4,3), 188-191, 1989.
 - Erspamer. *Paper Trade J.*, 110(24), 321, 1940.
 - Everett D.H., *Pure Appl. Chem.*, 31, 579, 1972.
 - Evers, O.A., Fleer G.J., Scheutjens J.M.H.M. and Lyklema J., *J. Colloid Interface Sci.* 111, 446, 1989.
 - Eversole W.G. and Lahr P.H., *J. Chem. Phys.* 9, 686, 1941.
 - Fimbel P. and Stiffer B., *Colloids and Surfaces*, 29, 1, 1986.
 - Fitzgerald J. and Matusik F.J., *Measurements & Control.* 175-179. 1986.
 - Fleer, G.J. and Lyklema J., *J. Colloid Interface Science* 46(1), 1974.
 - Gerischer G., Pulles W. and Ysbrandy R.E., *Paper Southern Africa.* 5(9), 19-24, 1985.
 - Gonzalez C.J., *Ingeniería Química.* 177, 99, 1983.

- Goossens J.W.S. and Lumer P., *Tappi*. 59(2), 89-94, 1976.
- Gouy G., *J. Phys. Chem.*, 9, 457, 1910.
- Grahame D.C., *Chem. Rev.* 41, 441, 1947.
- Gregory J., *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 448, 1973.
- Grundstrom K.J., Norman B. and Wahren D., *Tappi*. 56 (7), 81, 1973.
- Gullichsen J. and Harnöken E., *Tappi J.* 64, 69-72. 1981.
- Hall, E.S.J., *Appl. Chem.*, 15(5), 197, 1965.
- Harnby N., Edwards M.F. and Nienow A.W., "Mixing in the Process Industries". Butterworths and Co. Ltd., 1985.
- Harvey R.D., Klein M., Bale and Hubbard E.D. *Tappi Retention and Drainage Seminar Notes*. 41, 1980.
- Healey T.W. and LaMer V.K., *J. Phys. Chem.*, 66, 1835, 1962.
- Helmholtz H., *Wied. Ann.* 7, 337, 1879.
- Hemstrom G., *Pulp and Paper Int.* 13(12), 50, 1971.
- Hendrickson E.R. and Neuman R.D., *Papermakers Conference. Tappi Proceedings*, 209-216, 1985.
- Henry D.C., *Proc. Roy. Soc.* 133, 106, 1931.
- Hesselink F.T., *J. Electroanal. Chem.*, 37, 317, 1972.
- Hesselink F. T., *J. Colloid Interface Sci.*, 60, 448-466, 1977.
- Hinton A.J. and Quinn M., *Paper Technology* 5(1), 60, 1964.

-
- Hoeve C.A., DiMarzio E.A. and Peyser P., *J. Chem. Phys.*, 42, 2558, 1965.
 - Hoeve C. A., *J. Polymer Sci.*, 30, 361, 1970.
 - Holmbom B., Ekman R., Sjöholm R., Eckerman C. and Thornton J., *Das Papier*. 45(10A), V16-V22, 1991.
 - Horn D. and Melzer J., *Das Papier* 29(12), 534, 1975.
 - Horn D. and Melzer J., "Fibre water Interactions in Papermaking". Transactions of the Sixth Fundamental Research Symposium 135, BPBIF, Oxford, 1977.
 - Horn D., *Zellstoff und Papier* 28, 129, 1979.
 - Horn D., "Polymeric Amines and Amonium Salts". Ed. Goethals E.J., Pergamon Press, Oxford, 1980.
 - Hostetler R.E. and Swanson J.W., *J. Polymer Sci. Polymer Chem Ed.*, 12, 29-43, 1974.
 - Hourani M.J., *Tappi J.* 71, 115-118. 1988.
 - Hourani M.J., *Tappi J.* 71, 186-189, 1988.
 - Htun A.J. and deRuvo A., *Svensk Papperstidning* 81, 507, 1978.
 - Hückel E., *Physik. Z.*, 25, 204, 1924.
 - Hubbe M., *Papermaking Conference. Tappi Proceedings*, 389-398, 1988.
 - Hubley C.E., Robertson A.A. and Mason S.G., *Can J. Res.* 28B, 770, 1950.
 - Hunter R.J., "Foundations of colloid science". Oxford Press. London 1986.

-
- Hunter R.J., "Zeta potential in colloid science". Academic Press. London. 1981.
 - Isolati A., *Paperi ja Puu*. 66(9), 521-530, 1984.
 - Israelachvili J., "Intermolecular and surface forces". Second edition. Academic Press, 1992.
 - Ives K.R., "The Scientific basis of flocculation". NATO Advanced Study Institute Series, Vol. E 27. Amsterdam, 1978.
 - James R.O., Wiesz G. R., Healy T.W., *J. Colloid Interface Science*. 59, 381, 1977.
 - Jaycock M.J. and Pearson J.L., Counter R. and Husband F.W., *J. Appl. Chem. Biotechnology*. 25, 815, 1975.
 - Jaycock M.J., Paper presented at 1st International Seminars on Papermaking Chem., Amsterdam 1977.
 - Jaycock M.J., Paper presented at 2nd International Seminars on Papermaking Chem., New York 1978.
 - Jaquelin, *ATIP*. 45, 1991.
 - Jayme G. and Buttell H., *Das Papier*. 20(10A), 678, 1966.
 - Jokinen O. and Ebeling K. *Paperi ja Puu*. 5, 317-325, 1985.
 - Jones G.D., Mac Williams D.C. and Braxton N.A., *J. Org. Chem.*, 30, 1994-2003 (1965)
 - Jorma J., A., *ATICELCA*, 284-296, Bolonia, Italia, May 19-22, 1992.
 - Kallmes O.J. and Thorp B.A., *Tappi* 66(12), 54, 1983.
 - Kasper D.R., PhD. Thesis. California Institute of Technology, 1971.

-
- Kawaguchi S., Kitano T., and Ito K., *Macromolecules*. 23, 731, 1990.
 - Keim K., "El Papel". Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española, 1966.
 - Kerekes R.J., *Tappi J.* 66, 88-91, 1983.
 - Kerekes R.J., *Journal of Pulp and Paper Science*. 7, TR86-TR91, 1983.
 - Kerekes R.J., *Tappi J.* 66(1), 89, 1983.
 - Kerekes R.J., *Papermaking Raw Materials*, 265-310. Ed. Punton, 1985.
 - Kevin J., *Tappi Press*. Atlanta, USA. 1992.
 - Kindler W.A., and Swanson J.W., *J. Polymer Sci. A2*, 9, 853-865, 1971.
 - King C.A. and Williams D.G., *Tappi J.*, 9(58), 138, 1975.
 - Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology". John Wiley and Sons, Inc. Third edition, 1982.
 - Kitano T., Kawaguchi S. and Ito K., *Macromolecules*. 20, 1598, 1987.
 - Kitchener J.A., *Br. Polym. J.*, 4, 217, 1972.
 - Koppel D.E., *J. Chem. Phys.* 57, 4814-4820 1972.
 - LaMer U.K. and Healy T.W., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 13, 112, 1963.
 - LaMer U.K. and Healy T. W., "Solid-liquid Separation". Ed. Poole J.B. and Doyle D., H.M.S.O., London, 1966.
 - Landau-Derjaguin. "Colloid Science". Vol. I, 5^a ed., Ed. Elsevier, Amsterdam, 1968.

-
- Lars Wagberg. *Svensk Papperstidning*. 6, R48, 1985.
 - Le Bell J., Bergroth B., Stenius P. and Stenlund B., *Papper och Trö*, 5, 467, 1974.
 - Lee C.W. and Brodkey R.S., *AIChE J.* 2 (33), 297, 1987.
 - Levich V. G., "Physicochemical Hydrodynamics", 218. Englewood Cliffs, Prentice Hall Inc., New Jersey. 1962.
 - Libby C.E., "Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel", C.E.C.S.A., 1967.
 - Lindström T. and Söremark C., Heinegard C. and Martin-Löf S., *Tappi*. 57(12), 94, 1974.
 - Lindström T. and Söremark C., *J. Colloid Science*. 55(1), 69, 1976.
 - Lindström T., Söremark C. and Westman L., *Svensk Papperstidning*. 80(11), 341-345, 1977.
 - Lindström T., *Separation Sci.*, 14(7), 601, 1979.
 - Lindström T. and Kolman M., *Svensk Papperstidning*, 85, R140-R145, 1982.
 - Lindström T. and Wagberg L., *Tappi* 66(6), 83, 1983.
 - Lindström T. and Glad-Nordmark G., *J. Colloid Interface Sci.*, 97, 62, 1984.
 - Lindström T., "Paper Structure and properties". Edited by Bristow J.A. and Kolseth P. Marcel Dekker. New York. 1986.
 - Lindström T., Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium, 311-412. Mechanical Engineering Publications. Cambridge 1989.

-
- Lindström T., "Seventh International Papermaking Meeting". Grenoble, 1991.
 - Lindström T., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 7(4), 181, 1992.
 - Linhart F., Auhorn W. J., Degen H.J. and Lorz R., Papermakers Conference. Tappi Proceedings, 153-163. Atlanta, Tappi Press, 1987.
 - Linhart F., Horn D., Eisenlauer P. and Hemel R. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 8, 331, 1987.
 - Lindquist G.M. and Stratton R.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 45-59, 1976.
 - Long R.P. and Ross S., *J. Colloid Sci.* 20, 438, 1965.
 - Longdill G.R. and Duffy G.G., *Appita*. 41, 1988.
 - Lukovkin G.M, Pshezhetsky V.S. and Murtazaeva G.A., *Europ. Polym. J.*, 9, 559-565, 1973.
 - Lyklema J., *Trans. Faraday Soc.* 59, 418, 1961.
 - Lyklema J. and Overbeek J., *J. Colloid Sci.*, 15, 501, 1961.
 - Lyklema J., *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 242, 1977.
 - Manson D.W., "Alkaline Papermaking". A Tappi Press Anthology of Published Papers. Atlanta, 1982-1992.
 - Matijevic E., *J. Colloid Interface Sci.* 43, 217, 1973.
 - Mckennell R. *Analytical Chemistry*. 32, 1458-1462, 1960.
 - March, R. E., *Paper Ind.*, 29(6), 825 (1947).
 - Marton J. and Marton T., *Tappi*. 59(12), 121, 1976.
 - Marton J., *Tappi*. 63(4), 87, 1980.

- Marton J. and Marton T., *Tappi J.*, 65(11), 105, 1982.
- Mason S.G., *Pulp Paper Mag. Can.*, 51(5), 93, 1950.
- Mason S.G., *Pulp Paper Mag. Can.*, 51(10), 94, 1950.
- Mason S.G., *Pulp Paper Mag. Can.*, 33, 440-444, 1954.
- Mason S.G., *Pulp and Paper Mag. Can.*, 55(13), 96, 1954.
- Mason S.G., *Tappi.* 37 (11), 494, 1954.
- Melzer J., *Das Papier.* 26(7), 305, 1972.
- Merrill F., Mc Carty, Olson R.S., *Mining Eng.*, 1968.
- Meyer R. and Wahren D., *Svensk Papperstid.*, 67(10), 432, 1964.
- Miller C. and Kallmes O., *Pulp and Paper Mag. Can.*, 79 (2), T61, 1978.
- Mohlin U.B. and Miller J., *ATICELCA*, 274-283, Bolonia, Italia, 19-22 May, 1992.
- Montgomery D.C., "Diseño y análisis de experimentos". Grupo Editorial Iberoamericano. 1990.
- Moore E.E., *Tappi.* 56(3), 71-73, 1973.
- Moore E.E., *Tappi.* 58(1), 99, 1975.
- Moore E.E., *Tappi.* 59(6), 120, 1976.
- Moore G., "Wet end chemistry. A literature review". Pira International, 1993.
- Moss L.A., Bryant E.O., *Paper Trade J.*, 106 (15), 46, 1938.
- Moudgil B.M. and Scheiner B.J., "Flocculation and dewatering". United Engineering Trustees, Inc., 1988.

-
- Muhle K., Domasch K. and Neesse T., Abstract voor Paper Chemistry Symposium. September 1988.
 - Napper D.H., *J. Colloid and Interface Sci.*, 58(2), 390, 1977.
 - Napper D.H., "Colloid and Interface Science", Vol. I., Academic Press Inc., New York, 1977.
 - Napper D.H., "Polymeric stabilization of colloidal dispersions". Academic Press. London. 1983.
 - Neimo L., 21st EUCEPA International Conference. Torremolinos. España. 1984.
 - Neimo L., Conferencia presentada en el seminario de PIRA " The chemistry of papermaking". Leatherhead, UK. 30-31 Enero, 1991.
 - Neale S.M., *Trans. Faraday. Soc.* 42, 473-8, 1946.
 - Nelson R., 164 th ACS National Meeting, Cellulose, Wood and Fiber Chemistry Division. New York, 1972.
 - Nordholm S., Rasmusson M. and Wall S., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 96(1), 160-169, 1993.
 - Novella C., "Ingeniería Química. Fenómenos de transporte". Ed. Alhambra, España, 1984.
 - Nylund J., Byman-Fagerholm H. and Jarl B., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 96(2), 280-283, 1993.
 - O'Brien, R.W and Hunter R.J., *Canad. J. Chem.*, 1981.
 - Oliver R.W., *Engineering and Mining J.*, 193, 1963.
 - Olphen H., "An introduction to clay colloid chemistry". Wiley-Interscience. New York.
 - Onabe F., Sohn C., Kuboshima K. and Nakano O. PITA/TAPPI/CPPA Int. Paper Physics Conf, 133-138. September 14-17, 1987.

-
- Onabe F., *J. Appl. Polymer Sci.*, 23, 1979.
 - Onabe F. and Sakurai K., Ninth Fundamental Research Symp. proc. Cambridge, 219, 1989.
 - Overbeek J. G., *Kolloid Beih.* 54, 287, 1943.
 - Packham R.F. and Sheiham J., *Inst. Water Eng Sci.*, 31(2), 96, 1977.
 - Paine H.H., *Trns. Faraday Soc.*, 24, 412, 1928.
 - Parker and Hergert. *Tappi* 51(10), 1968.
 - Pauli W. and Engle. *Z. Physik. Chem.*, 247, 1928.
 - Pierre C. and Oldberg L., Paper Chemistry Symposium September 1988.
 - Pelton R., Allen L.H. and Nugent H., *Pulp Paper Canda.* 80 (12) T425, 1979.
 - Pelton R., Allen L.H. and Nugent H.M., *Tappi* 64 (11), 89, 1981.
 - Pelton R. and Allen L.H., *Colloid Polym. Sci.*, 261, 485, 1983.
 - Pelton R., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 96(1), 113-119, 1993.
 - Perry R.H. and Green D. International Editions. 19, 5-13, 1984.
 - Poschman F.J., *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 69, T210, 1968.
 - Quicke G.V. and Orville G Benthey Ohio Agr. Expt. Sta. Wooster *J. Animal Sci.* 18, 365-373, 1959.
 - Reed C. E. and Reed W. F., *J. Chem. Phys.* 96, 1609, 1992.
 - Reus F.F., *Mem. Soc. Imperiale Natural. Moscu* 2, 327, 1809.

-
- Reynolds J.F. and Ryan R.F., *Tappi*. 40(1), 918, 1957.
 - Riddick T.M., A.S.C.E., Water Resources Conference, Mobile, Alabama, 1965.
 - Ries H.E. and Meyers B.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2023, 1971.
 - Roberts J.C., "Paper Chemistry". Chapman and Hall. New York, 1991.
 - Robertson A.A., Mason S.G., *Pulp and Paper Mag. Can.* 55, Convention Issue, 263, 1954.
 - Robertson A.A. and Mason S.G., *Pulp and Paper Mag. Ca.*, 57 (6), 121, 1956.
 - Robertson A.A. and Mason S.G., *Tappi*. 40(5), 326, 1957.
 - Roland A., Conferencia presentada en la Conferencia SPCI de Estocolmo. 10-14 de Abril, 1987.
 - Roos A.J., *Tappi J.*, 41 (7), 354, 1958.
 - Ryoichi S., *Proc. Japan*. 28, 300-304, 1952.
 - Sandell L. and Lumar P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 2075, 1974.
 - Sanders H.T., "An Investigation of Fibre Consistency Distributions in Turbulent Tube Flows". Doctor's Disertation, 1970.
 - Sanders M. and Schaefer J.H., *Papermaking Conference. Tappi Proceedings*, 69. 1988.
 - Sarkanen K.V., *Tappi Monograph Series*, 29, 38-49, 1965.
 - Scallan A.M and Grignon J., *Svensk Papperstidning*, 82(2), 40, 1979.
 - Schurz J. and Tyralsky T., *Das Papier*. 41, V19-V26, 1987.

-
- Scott W.E., "Wet end chemistry. An introduction". Tappi Press, 1992.
 - Seagusa T., Ikeda M. and Fujii H., *Macromolecules*. 5, 108, 1972.
 - Senju R., Sakata I., *J. Japan Tappi*, 7, 166, 1953.
 - Sennett P. and Olivier J.P., *Ind. Eng. Chem.*, 57(8), 32, 1965.
 - Sharma S.K., *Indian Pulp and Paper*, 313, 1968.
 - Siffer B. and Fimbel P., *Colloids and Surfaces*. 11, 377, 1984.
 - Silberberg A., *J. Phys. Chem.*, 66, 1872-1907, 1962.
 - Silberberg A., *J. Chem. Phys.*, 47 1105-1114, 1967.
 - Silberberg A., *J. Chem. Phys.*, 48 2835, 1968.
 - Sjöström J.J., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 93(5), 9-15, 1990.
 - Slutzhy O. and Pellegrini G.A., *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, 16, 307-312, 1985.
 - Smellie R.H. and LaMer V.K., *J. Coll. Sci.*, 13, 589, 1958.
 - Smoluchowski M., "Handbuch der Electrilität und des Magnetismus" Vol II, 366. Barth, Leipzig, 1921.
 - Smook G.A., "Handbook for pulp and paper technologists". Tappi and C.P.P.A., 1982.
 - Stark H. and Eichinger R., *Wochenblatt fur Pap.* 117, 817-876, 1984.
 - Steen M., *Nordic Pulp and Paper J.*, 4, 244-252, 1989.
 - Steen M., "Turbulence and flocculation in fibre suspensions". Doctor's Dissertation, 1990.

-
- Stern Oho Z., *Elektrochem. Angew. Chem.* 30, 508, 1924.
 - Stone J.E. and Scallan A.M., *Cellul. Chem. Technol.*, 2, 343-358 (1968)
 - Stoylov S.P., "Colloid Electro-optics. Theory, Techniques and Applications". Academic Press, 1991.
 - Strazdins E., *Tappi* 55(12), 1691, 1972.
 - Strazdins E., *Tappi* 57(12), 76, 1974.
 - Stratton R.A., Sikora M.D. and Swanson J.W., *Tappi*. 64(1), 79-83, 1981.
 - Stratton R.A. and Swanson J.W., *Tappi*. 64(1), 1981.
 - Stratton R.A., Papermakers Conference. *Tappi Proceedings*, 11-120, 1983.
 - Ström G., Barla P. and Stenius P., *Colloids Surfaces*. 13, 193-207, 1985.
 - Stumm W. and O'Melia C.R., *J. Am. Water Works Assoc.* 60, 514, 1968.
 - Swerin A., Odberg L. and Lindström T., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 93(4), 188-196, 1990.
 - Swift A.M., *Tappi* 40(9), 224A, 1957.
 - Tadros F., "Solid/liquid dispersions". Academic Press, 1987.
 - Takeuchi N., Senda S., Namba K., and Kuwara G., *Appita*. 37, 223-230, 1983.
 - Tam Doo, *J. Pulp and Paper Science*. 4 (1), J80, 1984.
 - Tanaka H., Takichi K. and Sumitomo M., *Tappi* 62(1), 41, 1979.

-
- Tanaka R., Ueoka I., Takaki Y., Kataoka K. and Saito S., *Macromolecules*. 16, 849, 1983.
 - Tanaka H., Swerin A. and Odberg L., *Tappi J.*, 76(5), 157-162, 1993.
 - Teot A.S. and Daniels S.L., *Env. Sci. Technol.* 3, 825, 1969.
 - Terayama H., *Kagaku K.*, 1, 75, 1984.
 - Terpal S. Renner K. and Valgyi P., *Eucepa* 1979 XVIII International Conf. Paper. 26, 1979.
 - Thalen N. and Wahren D., *Svensk Paperst.* 226-231, 1964.
 - Theo G.M Van de Ven. "Colloidal Hydrodynamics". Academic Press, 1989.
 - Thorp B.A. and Reese R.A., *Tappi Proceedings* 89-93. Papermakers Conference, 1985.
 - Trout P.E., *Tappi*, 34, 539-544, 1951.
 - Ubrich J.M. and Sutter M., *Wochenblatt Für Papierfabrikation*. 17, 794-798, 1989.
 - Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry. Editorial Advisory Board. Fifth edition.
 - Unbehend J. E. *Tappi*. 59(19), 74, 1976.
 - Underwood W.M. *Rev. Sci. Instrum.*, 47, 1079-1082, 1976.
 - Urick J.M., B.D. Fischer B.D., *Tappi*. 59(10), 78, 1976.
 - Van de Steg H.G.M., *Nordic Pulp and Paper Research J.* 92(2), 173-178, 1989.
 - Van de Ven T. G. M. and Mason S.G., *Tappi*. 64(9), 171, 1981.

-
- Verwey E.J.W and Overbeek J.G., J. "Theory of Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier. 1948.
 - Vincent B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 4, 193, 1974.
 - Vincent B. and Whittington S.G., "Surface and Colloidal Science". Ed. Matijevic E., Plenum Press, New York, 1982.
 - Volk H. and Friedrich R.E., "Handbook of water soluble gums and resins", chapter 16. Ed. Davidson R.L., McGraw-Hill Book Company, New York, 1980.
 - Waech T.G. Tappi Engineering Conf. Sep, 13-16, 1982.
 - Wagberg L. and Lindtrom T., *Colloids and Surfaces*. 27, 29, 1987.
 - Wagberg L. and Odberg L., *Nordic Pulp and Paper Research J.*, 92(2), 135-140, 1989.
 - Wagle D.G., Lee C. W., and Brodkey R.S., *Tappi Conference*, 447. New Orleans, Louisiana 1987.
 - Wagle D.G., Williams C. and Brodkey R.S., *Tappi J.*, 71(8) 137, 1988.
 - Walkush J.C. and Williams D.G., *Tappi*. 57(1), 112-116, 1974.
 - Wasser R.B. *Tappi J.*, 61(11), 115, 1978.
 - Wearing J.T., Barke M. C. and Ouchi M.D., *J. Pulp and Paper Sci.*, 11(4), J113-J121, 1985.
 - Webb L. J., Conferencia presentada en el seminario de PIRA "Paper-machine diagnostics". Leatherhead, UK. November 1988.
 - Webb L.J., *Paper Technology*. 32(6), 30-36, 1991.
 - Webb L.J., Conferencia presentada en el seminario organizado por PIRA "Towards the closed system-threats and opportunities". Leatherhead, UK, 1 de marzo, 1994.

-
- Weber W.J., J., "Physicochemical Processes for water quality control". Wiley-Interscience, New York, 1972.
 - Weigl J., Wurster K. and Baumgarten H. C., *Das Papier*. 40(10A), V52-V62, 1986.
 - Weigl J., Hlavastch J. and Scheidt W., *Wochenblatt fur Pap.*, 13, 587, 1989.
 - Weigl J., Grenz R. and Kästner M., *Wochenblatt fur Pap.*, 118(3), 109-118, 1990.
 - Wen-Yen C. and Trong-Ming D. *J. of Applied Polymer Sci.* 37, 2973-2986, 1989.
 - Wilfinger H., *Das Papier*, 2, 265, 1948.
 - Wilfinger H. and Auhorn W., *Wochenblatt fur Papierfabrikation*, 96, 201, 1968.
 - Williams D.G., *Tappi* 56(12), 144-147, 1973.
 - Williams R.A. and Jaeger N.C., "Advances in measurement and control of colloidal processes". Butterworth-Heinemann Ltd., 1991.
 - Willis J.M. and Goring D.A.I., *Tappi* 70(1), 105-106, 1987.
 - Woolwage J.C. *Paper Trade J.*, 108 (12), 149, 1939.
 - Woolwage J.C. *Paper Trade J.*, 108 (13) 157, 1939.
 - "Chemical Processing Aids in Papermaking: A Practical Guide." Tappi Press, 1992.
 - *Diccionario Terminológico Iberoamericano de Celulosa, Papel, Cartón y sus Derivados.* Instituto Papelero español, 1992.
 - "International Seminar on Paper Mill Chemistry". Amsterdam, Netherlands. September 11-13, 1977.

- "Introducción a la teoría de los papeles de impresión y escritura". Curso de especialización papelera. Instituto Papelero español.
- "The chemistry of papermaking". Conference proceedings. Pira International. Leatherhead, UK. 27-28 January, 1993.
- "Towards the closed system-threats and opportunities". Seminar proceedings. Pira International, Leatherhead, UK. 1 March, 1994.
- "Wet-end Chemistry". Paper and Board Division. Training Event. Pira International. Leatherhead, UK. 13-15 June 1989.

ANEXO 1.- INDICE DE FIGURAS

1.1.- Influencia de la floculación en la fabricación del papel.....	Pág 3
1.2.- Mecanismos de floculación.....	4
2.1.- Esquema de la parte húmeda de una máquina de papel.....	12
2.2.- Factores que afectan al proceso de floculación.....	17
2.3.- Equilibrio dinámico entre los flóculos.....	19
3.1.1.- a) Sección transversal de la madera mostrando la disposición de las fibras. b) Sección transversal de una fibra mostrando su estructura.....	23
3.3.1.- Unión de las moléculas de agua a la celulosa.....	28
3.3.2.- Presencia del agua en un sistema fibroso.....	29
3.5.1.- Influencia del pH sobre el equilibrio de las especies de aluminio presentes en una disolución de concentración $2.5 \cdot 10^{-4}$ M.....	39
3.5.2.- Adsorción del aluminio por las fibras en función del pH y del contenido de finos.....	39
3.5.3.- Estructura molecular de la amilosa y de la amilopectina...	40
3.5.4.- Estructura química de las poliacrilamidas.....	42
3.5.5.- Estructura de la polietilenimina.....	43
3.5.6.- Modos de interacción de los aditivos de retención iónicos.	44
3.5.7.- Efectos electrocinéticos y modelos de floculación.....	46
4.1.1.- Representación de la doble capa eléctrica.....	57
4.1.2.- Distribución de Helmholtz.....	58
4.1.3.- Distribución de Gouy-Chapman.....	59
4.1.4.- Distribución de Stern.....	62
4.1.5.- Distribución de Grahame.....	63
4.1.6.- Modelo de Bockris, Devanathan y Muller.....	64
4.1.7a).- Inversión de carga debida a la absorción de contra-iones con actividad superficial o polivalentes.....	70
4.1.7b).- Absorción de co-iones con actividad superficial.....	70
4.1.8.- Representación del gradiente de velocidad en función de la distancia a la doble capa eléctrica.....	72
4.1.9.- Fuerzas ejercidas sobre un elemento diferencial de volumen	73
4.1.10.- Efecto de una partícula no conductora sobre un campo aplicado. a) $K'a \ll 1$. b) $K'a \gg 1$	77
4.1.11.- Valores en función de Henry por partículas de distintas formas.....	79
4.1.12.- Representación de la célula "SO-cell".....	89
4.1.13.- Representación de la célula de electroósmosis.....	90
4.2.1.- Representación del modelo de estabilización estérica.....	95
4.2.2.- Distribución de energía potencial neta.....	96
4.2.3.- Curva de energía neta debida a la repulsión de Born.....	97

4.3.1.- Representación esquemática del modelo de floculación por parches.....	Pág 102
4.3.2.- Fases de la floculación por el mecanismo de formación de puentes.....	105
4.3.3.- Representación del modelo de oclusión de las partículas de carga en la red de polímero.....	107
4.4.1.- Modelos reológicos clásicos.....	112
4.4.2.- Fluidos tixotrópicos y reopéxicos.....	114
4.4.3.- Representación del índice de floculación en función de la velocidad.....	122
5.1.1.- Curva de frecuencia para pasta de eucalipto.....	129
5.1.2.- Curva de frecuencia para pasta de pino.....	129
5.1.3.- Curva de frecuencia para pasta de eucalipto/pino.....	130
5.1.4.- Curva de refinado de la pasta de eucalipto en la Pila Valley	134
5.1.5.- Curva de refinado de la pasta de pino en la Pila Valley.....	134
5.1.6.- Curva de refinado de la pasta de mezcla en la Pila Valley...	135
5.1.7.- Estructura química del Bubond 63.....	139
5.1.8.- Efecto del pH sobre el diámetro de la PEI y sobre el grado de protonación.....	141
5.2.1.- Diagrama del vaso de drenaje dinámico o DDJ.....	147
5.2.2.- Representación del grado de retención en función de la turbulencia.....	148
5.2.3.- Fuerzas de cizalla en los distintos elementos de una máquina de papel.....	149
5.2.4.- Esquema de fraccionamiento de la pasta de papel.....	152
5.2.5.- Sistema de medida del equipo LAB-TEC 100.....	154
5.2.6.- Esquema de la disposición de la muestra en el PSA.....	155
5.2.7.- Esquema del mecanismo óptico del PSA.....	155
5.2.8.- Efecto de la salinidad sobre el blanco.....	159
5.2.9.- Efecto de la salinidad sobre el nuevo blanco.....	161
5.2.10.- Análisis de las distintas fracciones de la pasta.....	162
5.2.11.- Comparación de 20ml y 100ml de la fracción de FC.....	165
5.2.12.- Comparación de 20ml y 100ml de la fracción de FC+DC.....	165
5.2.13.- Consumo de PEI por el carbonato cálcico en polvo.....	168
5.2.14.- Consumo de PEI por el carbonato cálcico en dispersión....	169
5.2.15.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción DC.	170
5.2.16.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción FC.	170
5.2.17.- Influencia del pH en el consumo de PEI de la fracción FC+FD.....	171
5.2.18.- Turbidez frente a la dosis de PEI a distintas conductividades.....	173

	Pág
5.2.19.- Turbidez frente a la dosis de Bubond para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	174
5.2.20.- Turbidez frente a la dosis de polietilenimina para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	174
5.2.21.- Turbidez frente a la dosis de Redifloc para una conductividad de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	175
5.2.22.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de Redifloc..	176
5.2.23.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de Bubond....	176
5.2.24.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polietilenimina.....	177
5.2.25.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de poliacrilamida.....	177
5.2.26.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción DC de la carga.....	179
5.2.27.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción FC de la carga.....	180
5.2.28.- Influencia de la salinidad sobre la demanda de polímero de la fracción FC+DC de la carga.....	180
5.2.29.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.....	185
5.2.30.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga con un 0,15% PEI en el DDJ.....	187
5.2.31.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PEI de las fracciones de pasta de eucalipto/pino y 25% de carga.....	188
5.2.32.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.....	190
5.2.33.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de la pasta de mezcla con 25% de carga y 0,2% de Bubond en el DDJ.....	191
5.2.34.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga.....	192
5.2.35.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla 15% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.....	193
5.2.36.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga y 0,1% de Bubond en el DDJ.....	194

	Pág
5.2.37.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Bubond de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga.....	196
5.2.38.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla, con un 25% de carga, sin adición de polímero en el DDJ.....	198
5.2.39.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 25% de carga y 0,1% de PAM en el DDJ.....	199
5.2.40.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 25% de carga.....	200
5.2.41.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 15% de carga sin adición de polímero en el DDJ.....	201
5.2.42.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 15% de carga y 0,04% de PAM en el DDJ.....	202
5.2.43.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de PAM de las fracciones de pasta de mezcla con un 15% de carga.....	203
5.2.44.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla y 25% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.....	206
5.2.45.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla 25% de carga y 0,25% de Redifloc en el DDJ.....	207
5.2.46.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 25% de carga....	208
5.2.47.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla y 15% de carga en ausencia de polímero en el DDJ.....	209
5.2.48.- Efecto de la salinidad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga y 0,25% de Redifloc en el DDJ.....	210
5.2.49.- Efecto de la conductividad sobre el consumo de Redifloc de las fracciones de pasta de mezcla con 15% de carga....	211
5.2.50.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez sin adición de floculantes.....	215
5.2.51.- Influencia de la salinidad sobre los sólidos sin adición de floculantes.....	216
5.2.52.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez en presencia de distintos floculantes para una concentración de carga del 25%.....	218

	Pág
5.2.53.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez en presencia de distintos floculantes, para una concentración de carga del 15%.....	220
5.3.1.- Célula LR.....	229
5.3.2.- Célula EMTA.....	231
5.3.3.- Variación del potencial zeta con el pH.....	248
5.3.4.- Variación del potencial zeta en función de la conductividad.....	250
5.3.5.- Variación del potencial zeta en función de la carga.....	251
5.3.6.- Variación del potencial zeta en función de la dosis de floculante.....	253
5.3.7.- Influencia de la salinidad sobre el efecto electrocinético de los floculantes para una concentración de carga del 15%, medida con la célula EMTA.....	270
5.3.8.- Influencia de la salinidad sobre el efecto electrocinético de los floculantes para una concentración de carga del 15%, medida con el láser Zee Meter.....	271
5.4.1.- Viscosímetro de platos.....	276
5.4.2.- Representación M-w de los datos de calibración.....	284
5.4.3.- Representación de las curvas de calibración.....	286
5.4.4.- Representación del momento frente a la velocidad angular en función de la consistencia de la pasta.....	291
5.4.5.- Representación de los regímenes de flujo de una suspensión de pasta en el viscosímetro.....	293
5.4.6.- Representación del momento frente a la consistencia.....	295
5.4.7.- Representación de la viscosidad frente a la consistencia..	296
5.4.8.- Modelo reológico para suspensiones de consistencia >1%....	301
5.4.9.- Representación M- μ y μ -w en función de la consistencia....	303
5.4.10.- Representación M-w para un grado de refino de 19°SR en función de la consistencia.....	307
5.4.11.- Representación M-w para un grado de refino de 56°SR en función de la consistencia.....	307
5.4.12.- Representación M- μ y μ -w en función de la consistencia para un grado de refino de 19°SR.....	310
5.4.13.- Representación M- μ y μ -w en función de la consistencia para un grado de refino de 56°SR.....	311
5.4.14.- Influencia del tiempo sobre el momento y la viscosidad de las suspensiones de pasta.....	313
5.4.15.- Gráfica de Pareto estandarizada para M_o	334
5.4.16.- Gráfica de Pareto estandarizada para M_t	334
5.4.17.- Gráfica de Pareto estandarizada para la viscosidad.....	335
5.4.18.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para M_o	336

	Pág
5.4.19.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para M_t	336
5.4.20.- Representación de los valores experimentales frente a los predichos para la viscosidad.....	337
5.4.21.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos para M_o ...	338
5.4.22.- Gráfica de probabilidad normal de los residuos para M_t ...	338
5.4.23.- Gráfica de probabilidad normal para los residuos para la viscosidad.....	339
5.4.24.- Representación M-w en función del floculante empleado....	343
5.4.25.- Efecto de la agitación sobre la turbidez en función del tipo de floculante empleado.....	345
5.4.26.- Representación M-w del blanco en función de la salinidad.	348
5.4.27.- Representación de M-w para la PEI en función de la salinidad.....	351
5.4.28.- Representación de M-w para el Bubond en función de la salinidad.....	353
5.4.29.- Representación de M-w para la PAM en función de la salinidad.....	356
5.4.30.- Representación de M-w para el Redifloc en función de la salinidad.....	359
6.1.- Esquema del control básico o de retroalimentación.....	364
6.2.- Sistema de control tradicional.....	365
6.3.- Sistema de control de la floculación propuesto.....	368

ANEXO 2.- INDICE DE TABLAS

2.1.- Correlaciones cualitativas entre los flóculos y la fabricación de papel.....	Pag 15
2.2.- Ventajas del control de la floculación.....	16
3.4.1.- Uso de cargas en distintos tipos de papel.....	33
3.4.2.- Potencial zeta de fibras y cargas.....	35
3.4.3.- Efecto de la presencia de electrolitos y polielectrolitos sobre el potencial zeta de las cargas.....	36
4.1.- Dimensión más pequeña para los componentes de una suspensión de pasta.....	51
4.2.- Características de los sistemas coloidales liofóbicos y liofílicos.....	52
4.3.- Ejemplos de sistemas hidrofóbicos e hidrofílicos en la fabricación de papel.....	53
4.1.1.- Espesor de la doble capa eléctrica para electrolitos monovalentes en agua a 25°C.....	68
4.1.2.- Valores del factor de corrección de Henry en función de K'a.....	78
4.1.3.- Clasificación de los fenómenos electrocinéticos.....	85
4.3.1.- Relación entre la estabilidad de los coloides y el potencial zeta.....	101
5.1.1.- Medidas de longitud de las fibras de eucalipto.....	128
5.1.2.- Medidas de longitud de las fibras de pino.....	128
5.1.3.- Medidas de longitud de las fibras de mezcla eucalipto/pino	128
5.1.4.- Dimensiones de las fibras en las pastas ensayadas.....	131
5.1.5.- Curva de refino.....	132
5.1.6.- Características físicas de la pasta de eucalipto.....	132
5.1.7.- Características físicas de la pasta de pino.....	133
5.1.8.- Estudio químico de las pastas.....	135
5.1.9.- Ventajas de la fabricación de papel en medio alcalino y ácido.....	137
5.1.10.- Análisis del carbonato cálcico.....	137
5.2.1.- Consumo de PEI por las distintas cargas.....	158
5.2.2.- Influencia de la salinidad sobre el blanco.....	160
5.2.3.- Influencia de la salinidad sobre el nuevo blanco.....	160
5.2.4.- Consumo de PEI por las distintas fracciones de la pasta.....	163
5.2.5.- Resultados del PSA para distintos tipos de pasta.....	167
5.2.6.- Sustancias disueltas durante el refino.....	168
5.2.7.- Influencia del pH sobre las distintas fracciones de la pasta.....	172
5.2.8.- Influencia de la conductividad sobre el consumo de polímero del carbonato cálcico en suspensión.....	181

	Pag.
5.2.9.- Influencia de la salinidad en el consumo de PEI de una pasta de eucalipto de consistencia 1% y 25% de CaCO_3 sobre fibra seca.....	182
5.2.10.- Influencia de la salinidad sobre la turbidez de las distintas fracciones de la pasta de 1% de eucalipto y 25% de CaCO_3	183
5.3.1.- Condiciones del diseño de experimentos.....	235
5.3.2.- Desarrollo del diseño de experimentos.....	236
5.3.3.- Resultados obtenidos en el diseño de experimentos para la célula de microelectroforesis.....	237
5.3.4.- Efectos estimados a partir del diseño de experimentos para la célula de microelectroforesis.....	238
5.3.5.- Análisis de varianza del diseño de experimentos para la célula de microelectroforesis.....	239
5.3.6.- Resultados experimentales de optimación de las condiciones de operación de la célula EMTA.....	241
5.3.7.- Resultados del diseño experimental mediante el método de transporte de materia.....	242
5.3.8.- Efectos estimados a partir del diseño de experimentos para la célula EMTA.....	243
5.3.9.- Análisis de varianza del diseño de experimentos para la célula EMTA.....	243
5.3.10.- Resumen de los experimentos realizados en función de las características de las pastas.....	246
5.3.11.- Resultados de los experimentos 1-8.....	247
5.3.12.- Resultados de los experimentos 9-14.....	249
5.3.13.- Resultados de los experimentos 15-18.....	251
5.3.14.- Resultados de los experimentos 19-22.....	252
5.3.15.- Resultados del diseño experimental para suspensiones de pasta eucalipto/pino.....	254
5.3.16.- Estimación de efectos para la suspensión eucalipto/pino..	255
5.3.17.- Análisis de varianza del diseño experimental para la pasta eucalipto/pino.....	256
5.3.18.- Condiciones de los diseños de experimentos.....	258
5.3.19.- Diseño de experimentos 2^3 con puntos centrales.....	259
5.3.20.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para la polietilenimina.....	259
5.3.21.- Efectos estimados para el diseño 2^3 de PEI.....	260

	Pág
5.3.22.- Análisis de varianza para el diseño de experimentos 2 ³ con PEI.....	261
5.3.23.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para el Bubond.....	262
5.3.24.- Efectos estimados para el diseño 2 ³ de Bubond.....	263
5.3.25.- Análisis de varianza para el diseño 2 ³ con Bubond.....	263
5.3.26.- Resultados experimentales del diseño de experimentos para la PAM.....	265
5.3.27.- Efectos estimados para el diseño 2 ³ de PAM.....	265
5.3.28.- Análisis de varianza para el diseño 2 ³ de PAM.....	266
5.3.29.- Resultados experimentales del diseño de experimentos del Redifloc.....	267
5.3.30.- Efectos estimados para el diseño 2 ³ con Redifloc.....	267
5.3.31.- Análisis de varianza para el diseño 2 ³ con Redifloc.....	268
5.3.32.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con la célula EMTA.....	269
5.3.33.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con el láser Zee Meter para una carga del 15%.....	271
5.3.34.- Resultados de la influencia de la salinidad sobre el potencial zeta con el Zee Meter para una carga del 25%...	272
5.4.1.- Variación de la viscosidad del agua con la temperatura....	279
5.4.2.- Variación de la viscosidad de la glicerina con la concentración y la temperatura.....	280
5.4.3.- Resultados experimentales de las muestras de calibración..	281
5.4.4.- Resultados del ajuste de los datos experimentales.....	285
5.4.5.- Resultados experimentales para una consistencia de 2,8%...	287
5.4.6.- Resultados experimentales para una consistencia de 2,0%...	288
5.4.7.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,8%...	288
5.4.8.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,5%...	289
5.4.9.- Resultados experimentales para una consistencia de 1,0%...	289
5.4.10.- Resultados experimentales para una consistencia de 0,8%..	290
5.4.11.- Parámetros reológicos de las suspensiones de pasta en función de la consistencia.....	295
5.4.12.- Ajuste de los datos experimentales de pasta de baja consistencia.....	298
5.4.13.- Ajuste de los datos experimentales de pasta de alta consistencia.....	301
5.4.14.- Resultados experimentales de la pasta de 0,8% de consistencia y 19°SR de refino.....	304
5.4.15.- Resultados experimentales de la pasta de 1,0% de consistencia y 19°SR de refino.....	304

	Pag.
5.4.16.- Resultados experimentales de la pasta de 1,5% de consistencia y 19°SR de refino.....	305
5.4.17.- Resultados experimentales de la pasta de 0,8% de consistencia y 56°SR de refino.....	305
5.4.18.- Resultados experimentales de la pasta de 1,0% de consistencia y 56°SR de refino.....	306
5.4.19.- Resultados experimentales de la pasta de 1,5% de consistencia y 56°SR de refino.....	306
5.4.20.- Resultados del ajuste de los datos experimentales de pastas de baja consistencia y distintos grados de refino.	308
5.4.21.- Resultados del ajuste de los datos experimentales de pasta de 1,5% de consistencia y distintos grados de refino.....	309
5.4.22.- Resultados experimentales del par y de la viscosidad en función del tiempo.....	312
5.4.23.- Condiciones del diseño experimental 2 ⁴	313
5.4.24.- Planteamiento del diseño experimental 2 ⁴	314
5.4.25.- Resultados experimentales del experimento 1.....	315
5.4.26.- Resultados experimentales del experimento 2.....	315
5.4.27.- Resultados experimentales del experimento 3.....	316
5.4.28.- Resultados experimentales del experimento 4.....	316
5.4.29.- Resultados experimentales del experimento 5.....	317
5.4.30.- Resultados experimentales del experimento 6.....	317
5.4.31.- Resultados experimentales del experimento 7.....	318
5.4.32.- Resultados experimentales del experimento 8.....	318
5.4.33.- Resultados experimentales del experimento 9.....	319
5.4.34.- Resultados experimentales del experimento 10.....	319
5.4.35.- Resultados experimentales del experimento 11.....	320
5.4.36.- Resultados experimentales del experimento 12.....	320
5.4.37.- Resultados experimentales del experimento 13.....	321
5.4.38.- Resultados experimentales del experimento 14.....	321
5.4.39.- Resultados experimentales del experimento 15.....	322
5.4.40.- Resultados experimentales del experimento 16.....	322
5.4.41.- Ajuste de los datos experimentales de consistencia 1%....	323
5.4.42.- Ajuste de los datos experimentales de consistencia 1,5%..	323
5.4.43.- Resultados del diseño experimental.....	324
5.4.44.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 1.....	325
5.4.45.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 2.....	325
5.4.46.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 3.....	326

	Pág.
5.4.47.- Datos experimentales de los puntos centrales. Experimento 4.....	326
5.4.48.- Resultados del ajuste de los puntos centrales.....	327
5.4.49.- Estimación del efecto de curvatura.....	327
5.4.50.- Condiciones de experimentación de los puntos estrella....	328
5.4.51.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 17.....	328
5.4.52.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 18.....	329
5.4.53.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 19.....	329
5.4.54.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 20.....	330
5.4.55.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 21.....	330
5.4.56.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 22.....	331
5.4.57.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 23.....	331
5.4.58.- Datos experimentales de los puntos estrella. Experimento 24.....	332
5.4.59.- Resultados de M_0 , M_t y viscosidad de los puntos estrella.	332
5.4.60.- Efectos estimados para cada respuesta.....	333
5.4.61.- Estudio de refloculación sin floculante.....	341
5.4.62.- Estudio de refloculación para la PEI.....	341
5.4.63.- Estudio de refloculación para el Bubond.....	341
5.4.64.- Estudio de refloculación para la PAM.....	342
5.4.65.- Estudio de refloculación para el Redifloc.....	342
5.4.66.- Experimento blanco sin sal.....	347
5.4.67.- Experimento en blanco + 0,5 g/l NaCl.....	347
5.4.68.- Experimento en blanco + 1 g/l NaCl.....	347
5.4.69.- Experimento en blanco + 5 g/l NaCl.....	348
5.4.70.- Experimento en blanco + 9 g/l NaCl.....	348
5.4.71.- Experimento con PEI sin sal.....	349
5.4.72.- Experimento con PEI + 0,5 g/l NaCl.....	349
5.4.73.- Experimento con PEI + 1 g/l NaCl.....	350
5.4.74.- Experimento con PEI + 5 g/l NaCl.....	350
5.4.75.- Experimento con PEI + 9 g/l NaCl.....	350
5.4.76.- Experimento con Bubond sin sal.....	352
5.4.77.- Experimento con Bubond + 0,5 g/l NaCl.....	352
5.4.78.- Experimento con Bubond + 1 g/l NaCl.....	352
5.4.79.- Experimento con Bubond + 5 g/l NaCl.....	353

	Pag.
5.4.80.- Experimento con Bubond + 9 g/l NaCl.....	353
5.4.81.- Experimento con PAM sin sal.....	354
5.4.82.- Experimento con PAM + 0,5 g/l NaCl.....	354
5.4.83.- Experimento con PAM + 1 g/l NaCl.....	355
5.4.84.- Experimento con PAM + 5 g/l NaCl.....	355
5.4.85.- Experimento con PAM + 9 g/l NaCl.....	355
5.4.86.- Experimento con Redifloc sin sal.....	357
5.4.87.- Experimento con Redifloc + 0,5 g/l NaCl.....	357
5.4.88.- Experimento con Redifloc + 1 g/l NaCl.....	358
5.4.89.- Experimento con Redifloc + 5 g/l NaCl.....	358
5.4.90.- Experimento con Redifloc + 9 g/l NaCl.....	358

ANEXO 3 . - NOMENCLATURA

NOMENCLATURA DEL ESTUDIO ELECTROQUIMICO.

A	Area.
a	Radio de las partículas.
C_{eq}	Concentración de iones en el equilibrio.
C_{∞}^{\pm}	Concentración de iones en el seno de la disolución.
D	Coeficiente de difusión.
D	Constante dieléctrica.
E	Gradiente de potencial.
E_z	Gradiente de potencial según el eje z.
e	Carga del electrón.
F	Constante de Faraday.
f_e	Fuerza eléctrica sobre la partícula.
f_v	Resistencia friccional del medio.
f_1	Función matemática.
I	Intensidad de corriente.
I_0	Intensidad de corriente inicial.
j	Densidad de la corriente total de iones.
K	Constante.
k	Constante de Boltzman.
$1/K$	Espesor de la doble capa difusa = longitud de Debye.
L	Mitad de la distancia entre dos partículas cuyas dobles capas eléctricas solapan.
n	Vector unitario normal.
n_0	Concentración de cada especie ionica en el seno de la disolución.
n_+	Número de iones positivos por unidad de volumen en los puntos donde el potencial es Φ .
n_-	Número de iones negativos por unidad de volumen en los puntos donde el potencial es Φ .
p	Presión.
Q	Carga eléctrica.
R	Radio de la nube iónica.
r	Radio medio del ion.
T	Temperatura absoluta.
u_e	Velocidad electroforética.
v	Velocidad del fluido.
v_e	Velocidad máxima del líquido.
V_i	Velocidad media de los iones de tipo i.
v_z	Velocidad del líquido en la dirección paralela a la superficie

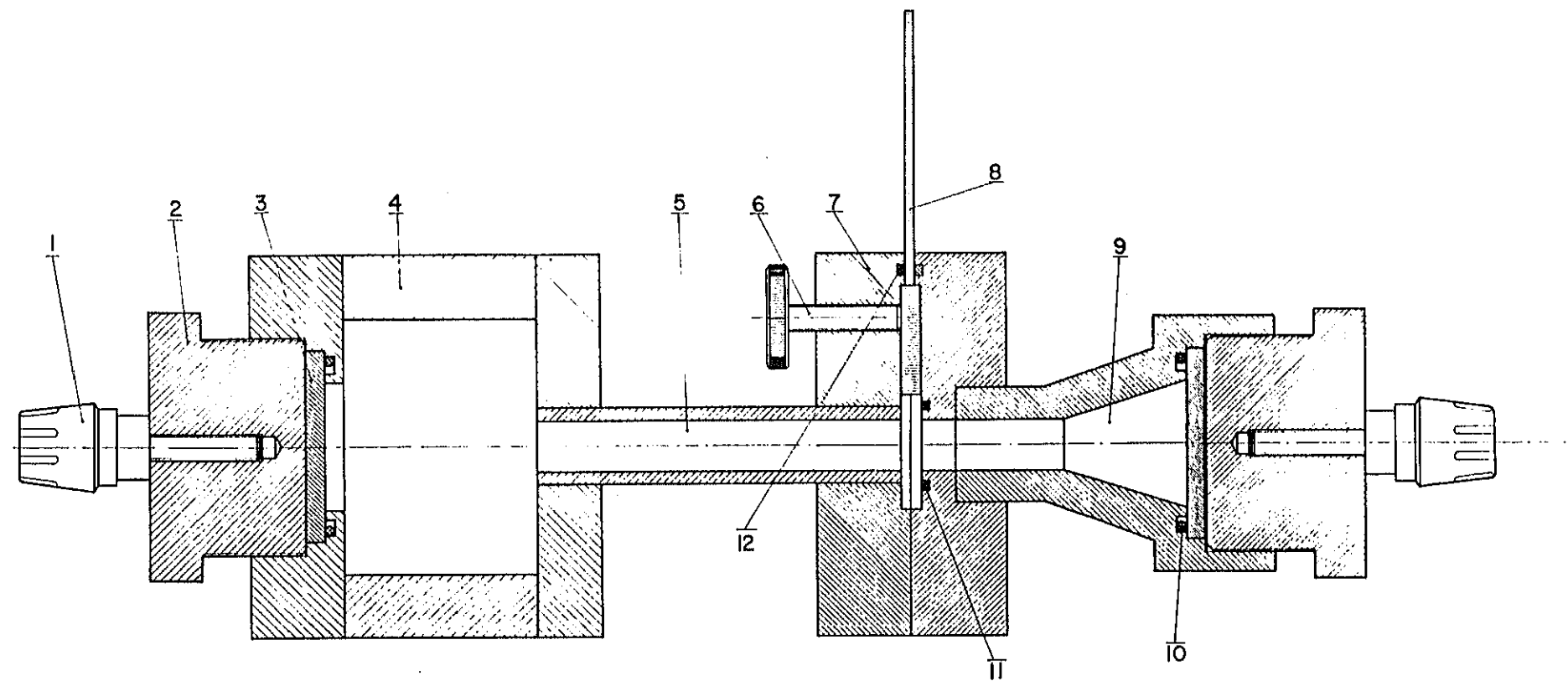
sólida.

x	Distancia según el eje x .
z	Valencia de los iones.
δ	Distancia de la superficie sólida al plano de cizalla.
ϵ	Permitividad del medio.
ϵ_0	Permitividad del vacío.
λ_i	Coefficiente de rozamiento iónico.
λ_0	Conductividad del medio.
λ_p	Conductividad de la partícula.
μ	Viscosidad.
ξ	Potencial zeta.
σ	Densidad de carga neta volumétrica.
σ_0	Densidad de carga en la superficie del sólido.
Φ	Potencial eléctrico.
Φ_{eq}	Distribución de potencial en el equilibrio.
Φ_0	Potencial eléctrico en la superficie sólida.
Φ_R	Potencial en el exterior de la nube iónica.
Φ_r	Potencial de Stern.
ϕ	Fracción de volumen de sólidos.
∞	Infinito.

NOMENCLATURA DEL ESTUDIO REOLOGICO.

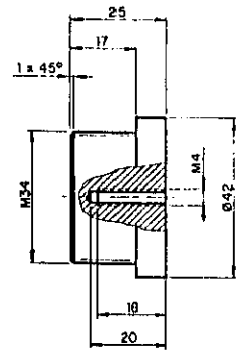
C	concentración crítica de fibras.
K	Indice de consistencia.
M	Concentración inicial de sólidos.
m_1, m_2	Masa de sólidos transferidos.
n	Indice de comportamiento de flujo.
r_f	Relación logitud/diámetro de las fibras.
t	Tiempo.
v_m	Velocidad del líquido.
γ	Gradiente de velocidad. Deformación angular.
Δ_m	Variación de masa en la cámara colectora.
λ_1, λ_2	Tiempos de relajación.
μ_a	Viscosidad aparente.
μ_o	Viscosidad a tasa de cortadura nula.
μ_p	Viscosidad plástica.
μ_∞	Viscosidad en cortadura infinita.
μ'	Viscosidad newtoniana a muy bajasa tasas de deformación angular.
ρ_m	Densidad del fluido.
ρ_s	Densidad de las partículas.
τ	Tensión de cizalla
τ_y	Tensión límite de fluencia.

**ANEXO 4.-PLANO DE LA CELULA
ELECTROFORETICA LR**

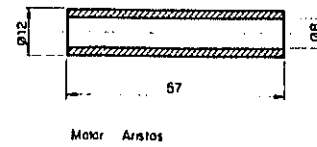


12	JUNTA DE TEFLON 1/4 x 1,5 x 45mm	1	TEFLON	
11	JUNTA TORICA OR 11-1,3	1	COMERCIAL	
10	JUNTA TORICA OR 24-2	2	COMERCIAL	
9	CUERPO CELULA DE MUESTRA	1	METACRILATO	
8	OBTURADOR	1	METACRILATO	
7	CAMARA DE OBTURACION	1	METACRILATO	
6	TORNILLO MOLETEADO PLANO M4 x 10	1	COMERCIAL	DN - 653
5	CONDUCTO DE MUESTRAS	1	METACRILATO	
4	DEPOSITO	1	METACRILATO	
3	ELECTRODO	2	Zn/Z	
2	CONECTOR	2	BRONCE	
1	BANANA HEMBRA	2	COMERCIAL	
MARC DENOMINACION		CANT	MATERIAL	NORMA
MATERIAL Y TRAMIENTO				
FECHA	NOMBRE	N DE PIEZAS	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE	
PROYECT.	28-5-1990	A VALVERDE	ASISTENCIA TECNICA	
DIBUJADO	- - -	- - -	A LA INVESTIGACION	
COMPROB.	- - -	- - -		
ESCALA	CELULA DE ELECTROFO-		Nº 329 100 100	
2:1	RESIS. Tipo LR		FACULTAD	
			CATEDRA	

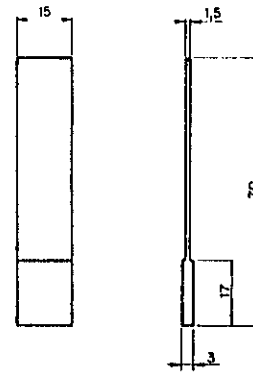
2 2 Pzs. Bronce



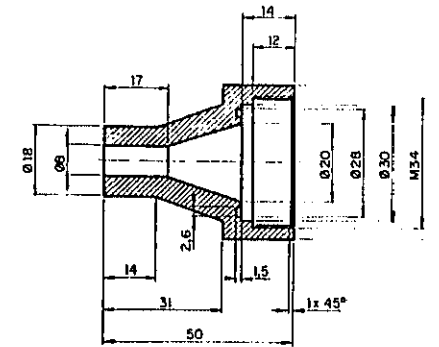
5 1 Pz. Metacrilato



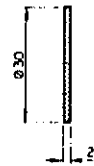
8 1 Pz. Metacrilato



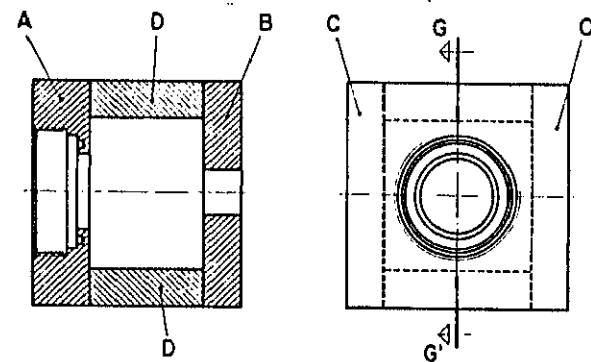
9 1 Pz. Metacrilato



3 2 Pzs. Zinc



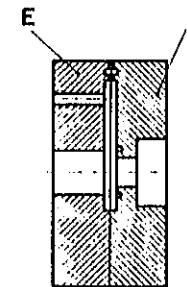
4 1 Pz. Metacrilato



Pegar las piezas A, B, C y D.

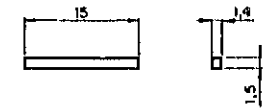
Sección G-G'

7 1 Pz. Metacrilato

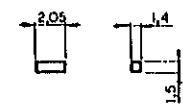


Pegar las piezas E y F con las piezas 8, 9 y 12 en su interior.

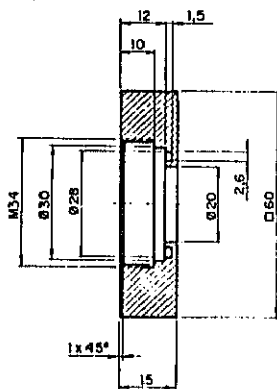
12 2 Pzs. Teflón Escala - 2.1



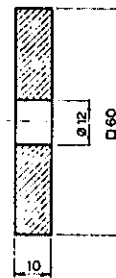
4 Pzs. Teflón Escala - 2.1



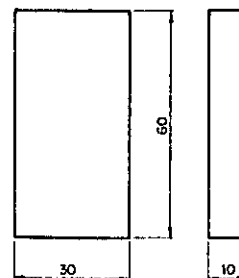
A 1 Pz. Metacrilato



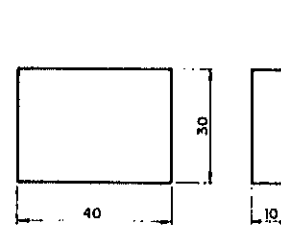
B 1 Pz. Metacrilato



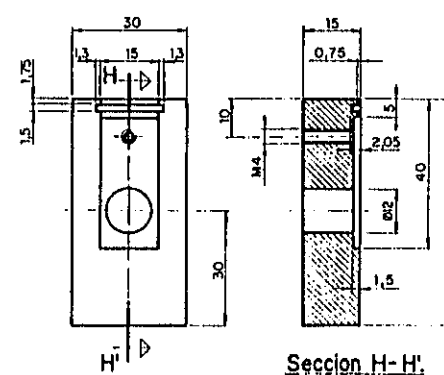
C 2 Pzs. Metacrilato



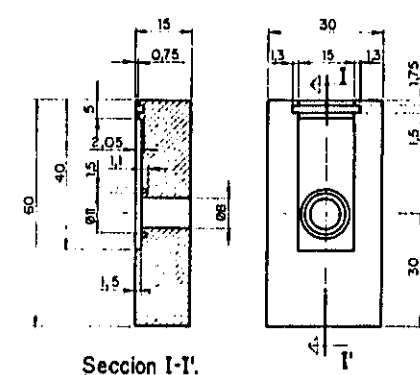
D 2 Pzs. Metacrilato



E 1 Pz. Metacrilato

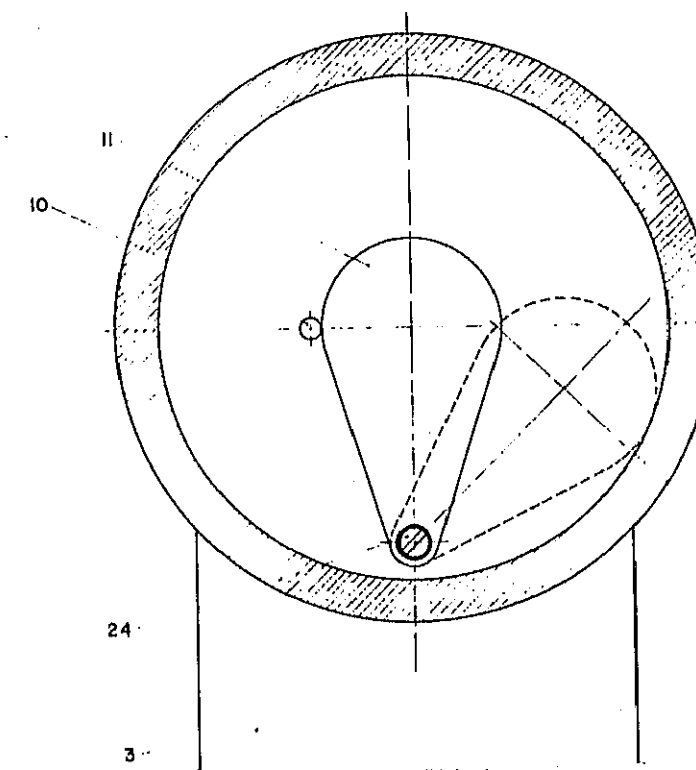
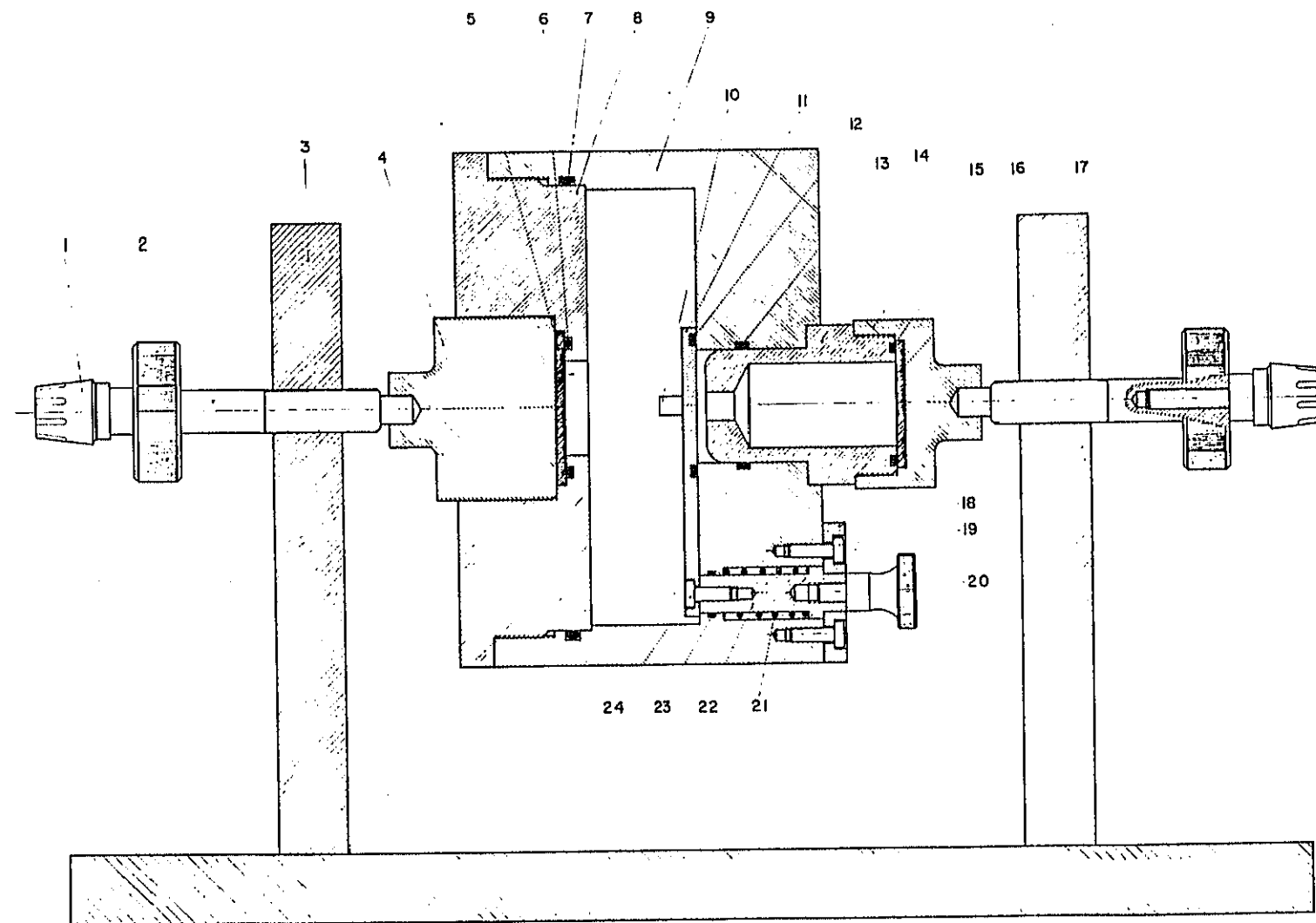


F 1 Pz. Metacrilato



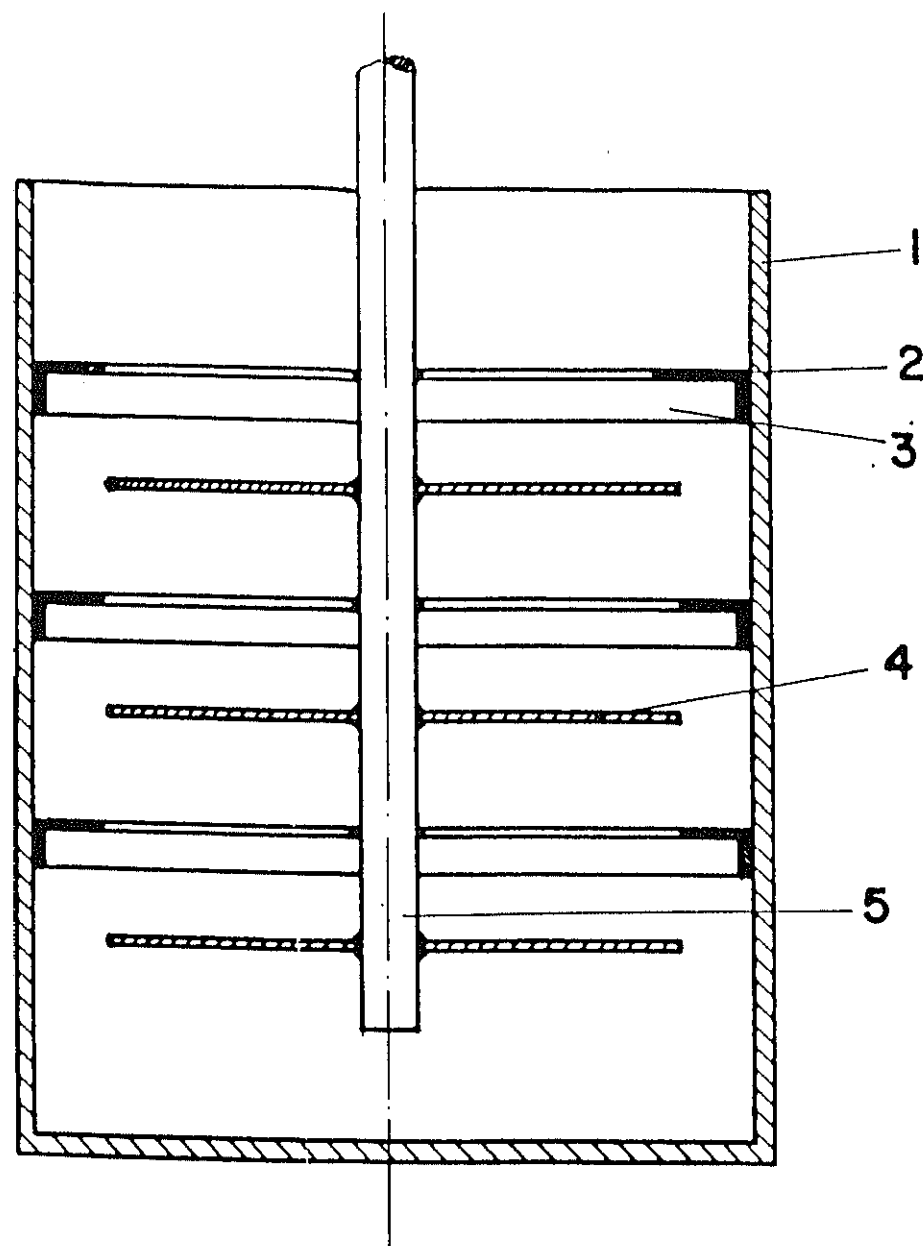
MATERIAL Y TRATAMIENTO			UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FECHA	NOMBRE	Nº DE PIEZAS	
PROYECT	28-5-90, A VALVERDE		ASISTENCIA TÉCNICA A LA INVESTIGACIÓN
DIBUJADO	28-5-90, A MONTE		
COMPROB			
ESCALA	DESPIECE DE LA CELULA	Nº 329/01/00	

**ANEXO 5.- PLANO DE LA CELULA
ELECTROFORETICA EMTA**

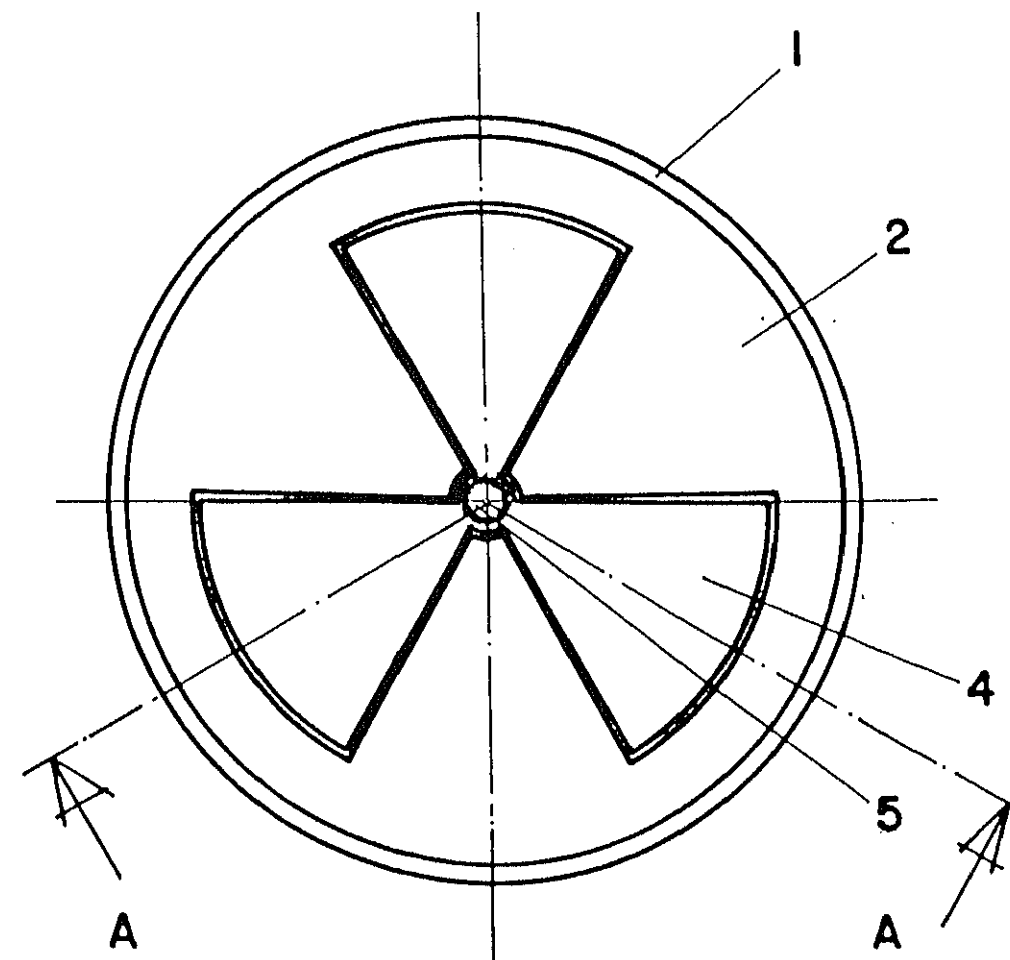


24	TORNILLO CILINDRICO M 3 x 8	1	COMERCIAL	DIN 914
23	ANEA TORICA OR 8-2	1	COMERCIAL	UETACRI
22	EL	1	COMERCIAL	F-141
21	MUELLE	1	COMERCIAL	DIN 464
20	TORNILLO MOLFICADO ALTO M 4 x 6	1	COMERCIAL	DIN 914
19	TORNILLO CILINDRICO M 3 x 10	1	COMERCIAL	DIN 914
18	TAPA	1	COMERCIAL	F-112
17	ELECTRODO	1	COMERCIAL	ZINC
16	JUNTA TORICA OR 27-1,5	1	COMERCIAL	COBRE
15	TAPA MUESTRA CELULA	1	COMERCIAL	COBRE
14	CUERPO MUESTRA CELULA	1	COMERCIAL	METACRI
13	JUNTA TORICA OR 24-2	1	COMERCIAL	COBRE
12	JUNTA TORICA OR 18-1	1	COMERCIAL	COBRE
11	OSTURADOR	1	COMERCIAL	METACRI
10	TOPE OSTURADOR	1	COMERCIAL	COBRE
9	DEPOSITO	1	COMERCIAL	COBRE
8	TAPA DEPOSITO	1	COMERCIAL	COBRE
7	JUNTA TORICA OR 35-2	1	COMERCIAL	COBRE
6	JUNTA TORICA OR 35-2	1	COMERCIAL	COBRE
5	ELECTRODO	1	COMERCIAL	ZINC
4	TAPA MUESTRA CELULA	1	COMERCIAL	COBRE
3	SOPORTE	1	COMERCIAL	METACRI
2	TORNILLO APRIETE	1	COMERCIAL	COBRE
1	BALANA HEMBRA	1	COMERCIAL	COBRE
MAR DENOMINACION CANT MATERIAL NORMA				
MATERIAL Y TRATAMIENTO				
FECHA NOMBRE N° DE PIEZAS UNIVERSIDAD COMPLUTENSE				
PROYECT. D. E. M. A. VALERIO				
DISEÑADO				
CORRECCION				
EVALUACION				
CELULA ELECTROFORESIS N° 330100100				

ANEXO 6.- PLANO DEL VISCOSIMETRO

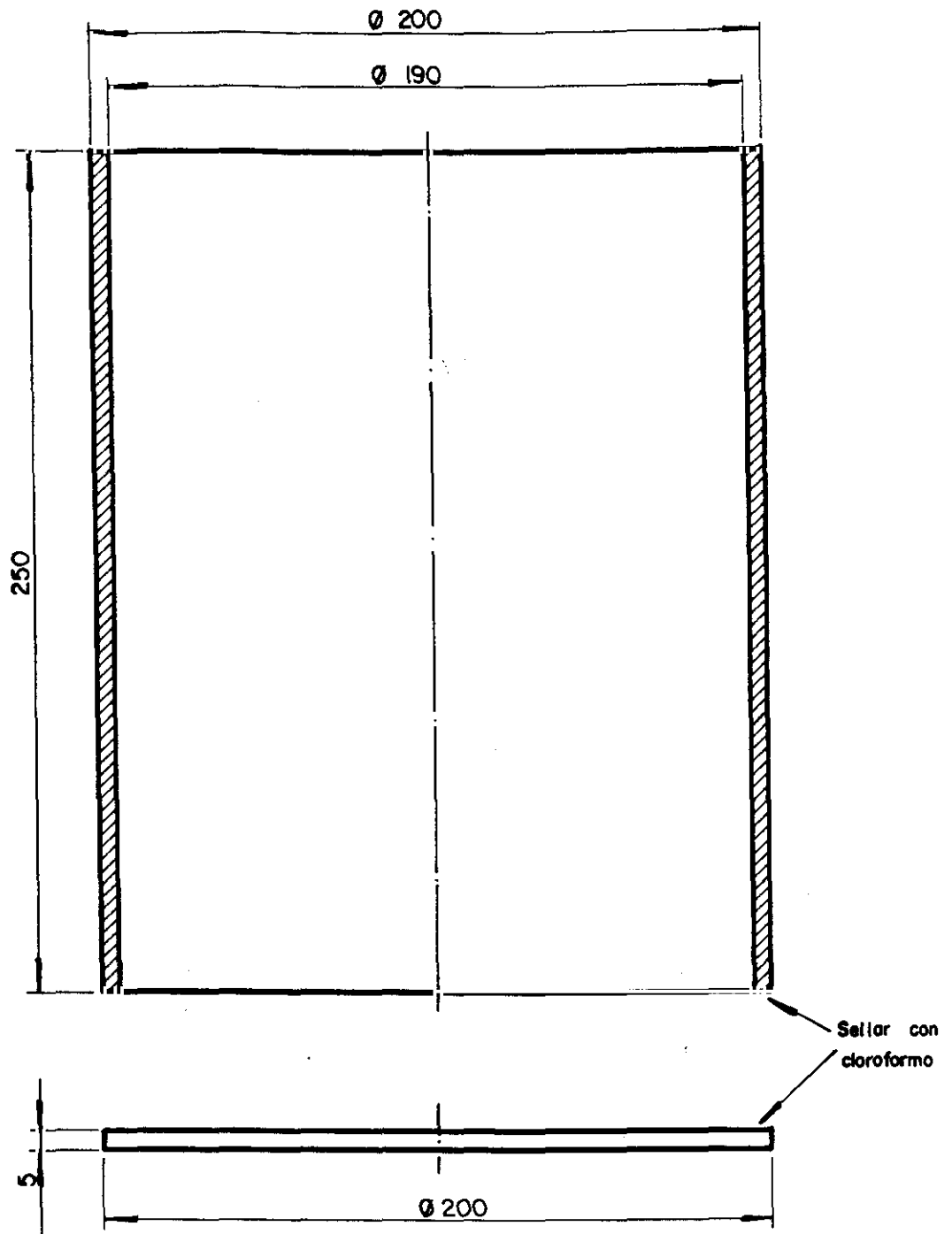


Sección AA



Marca	Denominación	Cantid.	Ref.	Material	Norma
5	Eje	1	358-00-05	Ac. Inox.	
4	Plato móvil	3	358-00-04	"	
3	Soporte	3	358-00-03	Metacrilato	
2	Plato fijo	3	358-00-02	"	
1	Depósito	1	358-00-01	"	

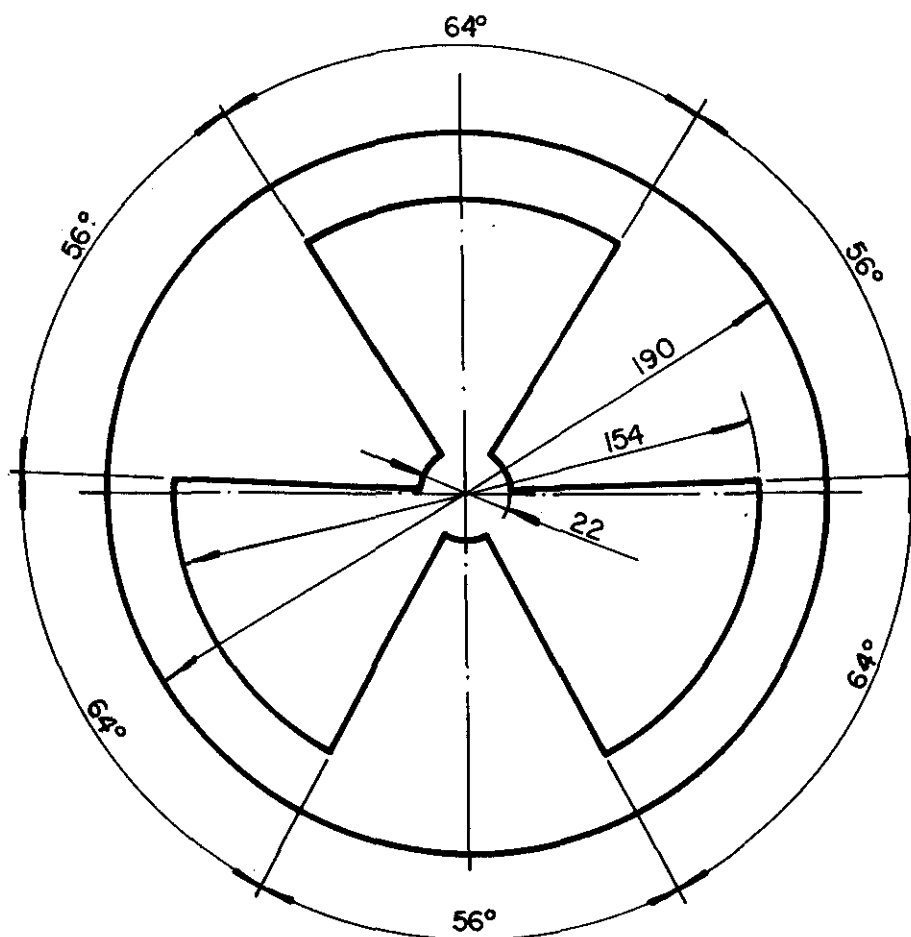
Material y Tratamiento				Modificaciones	
1					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Proyecto.	7-2-91	A. VALVERDE			
Dibujado	12-2-91	A. VALVERDE			
Comprob.					
Escala				Nº 358 00 00	
1:2	VISCOSIMETRO DE DISCOS			Facultad	QUIMICA
				Catedra	INGENIERIA QUIMICA



NOTA : Importante comprobar estanqueidad

Material y Tratamiento				Modificaciones	
METACRILATO					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE	
Proyecta.	7-2-91	A. Valverde	1	ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Dibujado	21-2-91	A. Valverde			
Comprob.					
Escala	DEPOSITO DE VISCOSIMETRO DE DISCOS			Nº 358 00 01	
1:2				Facultad Catedra	QUIMICA ING. QUIMICA

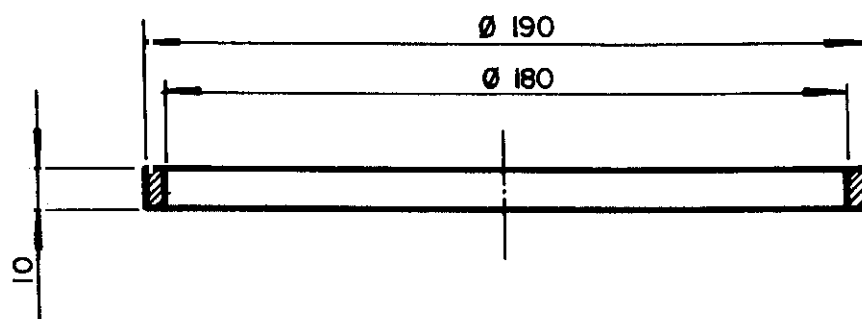
2



ESPESOR - 2 m.m.

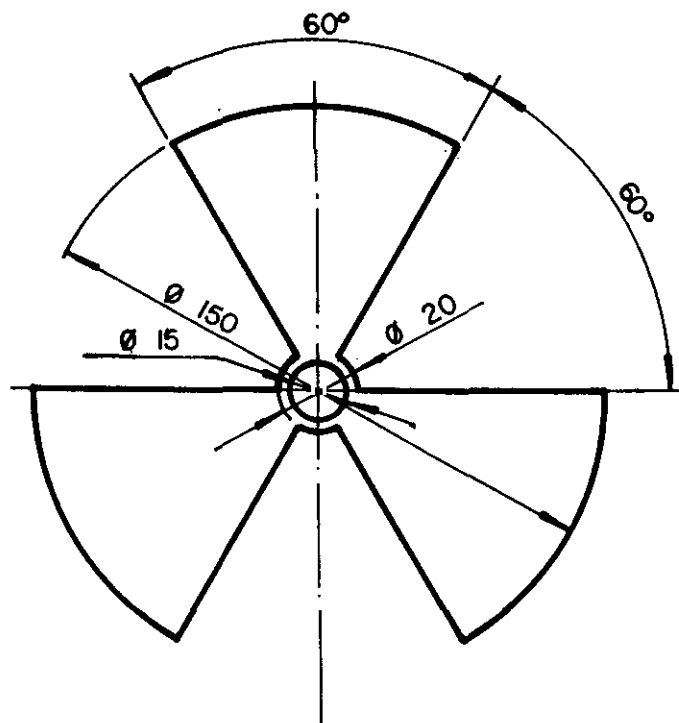
Materiales y Tratamiento				Modificaciones	
METACRILATO					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Proyecta.	7 - 2 - 91	A. Valverde	3		
Dibujado	21 - 2 - 91	A. Valverde			
Comprob.					
Escala	PLATO FIJO			Nº 358 00 02 Facultad QUIMICA Catedra ING. QUIMICA	
1:2					

3



Material y Tratamiento				Modificaciones	
METACRILATO					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Proyectad.	7 - 2 - 91	A. Valverde	3		
Dibujado	21 - 2 - 91	A. Valverde			
Comprob.					
Escala	SOPORTE			Nº 358 00 03	
1:2				Facultad	QUIMICA
		Catedra	ING. QUIMICA		

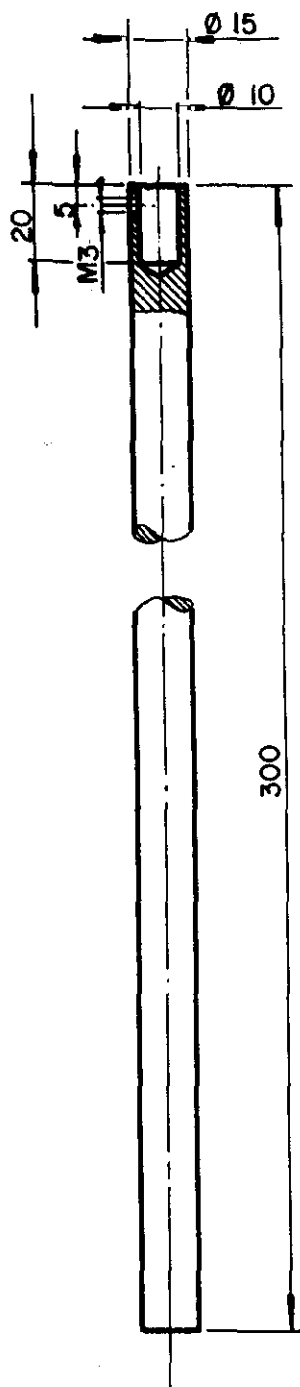
4



ESPEJOR - 2 m.m.

Material y Tratamiento				Modificaciones	
ACERO INOXIDABLE					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE	
Proyecta.	7 - 2 - 91	A. Valverde	3		
Dibujado	19 - 2 - 91	A. Valverde			
Comprob.					
				ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Escala	PLATO MOVIL			Nº 358 00 04	
1:2				Facultad Catedra	

5



Materiales y Tratamiento				Modificaciones	
ACERO INOXIDABLE					
	Fecha	Nombre	Nº de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE	
Proyecta.	7 - 2 - 91	A. Valverde	1		
Dibujado	22-2-91	A. Valverde			
Comprob.					
Escala	EJE			ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
1:2				Nº 358 00 05	
		Facultad	QUIMICA		
		Catedra	ING. QUIMICA		